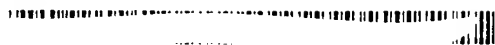


(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 22 日 (22.03.2001)

PCT

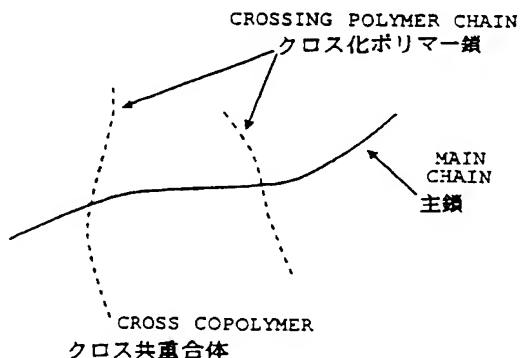
(10) 国際公開番号  
WO 01/19881 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 255/00, 4/64, (72) 発明者; および  
C08L 51/00, C08F 210/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒井 亨 (ARAI, Toru) [JP/JP]. 中島正貴 (NAKAJIMA, Masataka) [JP/JP]. 大津敏昭 (OTSU, Toshiaki) [JP/JP]; 〒194-8560 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06284
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 13 日 (13.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/258618 1999 年 9 月 13 日 (13.09.1999) JP  
特願2000/184053 2000 年 6 月 20 日 (20.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CROSS-COPOLYMERIZED OLEFIN/AROMATIC VINYL/DIENE COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体及びその製造方法



(57) Abstract: An olefin/styrene/diene copolymer which has been cross copolymerized with a vinyl compound polymer and which is excellent in processability, mechanical properties, high-temperature properties, compatibility, and transparency and is highly homogeneous; a composition of the copolymer; and a process for producing the copolymer. This copolymer is a cross copolymer obtained by cross polymerizing an olefin/aromatic vinyl copolymer with an olefin/styrene/diene copolymer consisting of 0.03 to 96 mol% styrene units, 0.0001 to 3 mol% diene units, and olefin units as the remainder.

(57) 要約:

加工性、力学特性、高温特性、相溶性、透明性に優れた、均一性の高いビニル化合物重合体クロス共重合化オレフィン-スチレン-ジエン共重合体およびその組成物とその製造方法を提供する。この共重合体は、スチレン含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィン-スチレン-ジエン共重合体に、オレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体をクロス化重合してなるクロス共重合体である。

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、新規な、クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体（以下クロス共重合体と略する場合がある）及びその組成物、さらにそれらの製造方法に関する。

## 背景技術

エチレン-芳香族ビニル化合物（スチレン）共重合体

遷移金属触媒成分と有機アルミニウム化合物からなるいわゆる均一系チーグラ-ナッタ触媒系を用いて得られるエチレン-芳香族ビニル化合物（スチレン）ランダム性共重合体及びその製造方法がいくつか知られている。

特開平3-163088号公報、特開平7-53618号公報では、いわゆる拘束幾何構造を有する錯体を用いて得られる、スチレン含量50モル%以下の正常な（すなわちヘッド-テイルの）スチレン連鎖が存在しないエチレン-スチレン共重合体、いわゆる擬似ランダム共重合体が記載されている。

特開平6-49132号公報、及びPolymer Preprints, Japan, 42, 2292 (1993)には、架橋メタロセン系Zr錯体と助触媒からなる触媒を用いて同様の正常な芳香族ビニル化合物連鎖の存在しない、芳香族ビニル化合物含量50モル%以下のエチレン-スチレン共重合体、いわゆる擬似ランダム共重合体の製造方法が記載されている。これらの共重合体には、芳香族ビニル化合物ユニットに由来する立体規則性はない。

さらに最近、特定の架橋ビスインデニル系Zr錯体、すなわちラセミ〔エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド〕を用い、極低温（-25℃）の条件下、立体規則性を有する交互共重合に近いエチレン-芳香族ビニル化合物共重合体が報告されている。（Macromol. Chem., Rapid

Commun., 17, 745 (1996).) しかし、本錯体で得られる共重合体は、分子量が実用に十分ではなく、また組成分布も大きい。

また、特開平9-309925号公報、特開平11-130808号公報には、それぞれスチレン含量が1~55モル%、1~99モル%で、エチレン-スチレン交互構造及びスチレン連鎖構造にアイソタクティックの立体規則性を有し、また、ヘッド-テイルのスチレン連鎖構造を有し、共重合体の交互度（本明細書における $\lambda$ 値）が70以下の高分子量新規エチレン-スチレン共重合体が記載されている。また、この共重合体は、高い透明性を有する。

以上に示した各種エチレン-スチレンランダム性共重合体の物性は、その分子量が十分高い場合、組成（スチレン含量）に強く影響される。すなわち、20モル%以下の比較的低いスチレン含量の共重合体は、ポリエチレン連鎖に基づく結晶性を有し、そのため80℃~120℃の耐熱性を有することが可能であり、また高い力学物性を有する。しかし、スチレン含量がより高くなると、このポリエチレン鎖に由来する結晶性は低下、あるいは消失し、耐熱性、力学物性が低下する。エチレン-スチレン交互構造に立体規則性があり、交互構造が比較的多く含まれている場合には交互構造に由来する結晶性が発現するが、結晶化率や結晶化速度の点で問題点を有する場合もある。60モル%以上の高いスチレン含量の共重合体においては、アイソタクティックのスチレン連鎖構造が多く含まれるが、アイソタクティックのスチレン連鎖は結晶化速度が低く耐熱性樹脂としては実用性に欠ける面がある。

他方、耐寒性（脆化温度）も、低スチレン含量の共重合体で-60℃以下と優れるものの、スチレン含量が増えるにつれ耐寒性は悪化し、30モル%付近では-10℃程度、50モル%付近では室温にまでなってしまう。

スチレン含量15~50モル%付近の共重合体は、塩ビ類似の感触、柔軟性、応力緩和特性を有し、塩ビ代替材として有用である。また、制振性、防音性に優れている。しかし、その耐熱性、耐寒性は乏しくそのまま用いることは困難である。

ストレッチフィルムとして用いる場合、スチレン含量30~50モル%付近の共重合体は、室温で塩ビストレッチフィルム同様のゆっくりした伸び回復性を示

すが、冷蔵、あるいは冷凍条件では堅くなりすぎてしまう。また、Tダイでの押し出し加工やインフレーション成型でこのフィルムを製造しようとする、フィルム自体が高い自己粘着性を有するために巻き取りの際フィルム同士が接着してしまう。ある程度の自己粘着性は、特に食品包装用のストレッチフィルムとして塩ビフィルム代替のためには有効であるが、フィルム成形性と両立させることは困難である。

スチレン含量40モル%以上のエチレン-スチレン共重合体は、印刷性や着色性に優れ、またスチレン系樹脂との相溶性も向上する。特にスチレン含量20モル%以下の共重合体の場合、印刷性や着色性に劣るが、ポリオレフィン系樹脂との相溶性に優れる。

これらランダム性エチレン-スチレン共重合体は、以上のように組成によりその物性や相溶性が著しく変化し、また一つの組成で優れた各種特性（例えば耐熱性、耐寒性と応力緩和特性や柔軟性）を同時に満足することが出来ないという問題点を有していた。

従来、このような問題点を解決するため、組成の異なるエチレン-スチレン共重合体同士を混ぜ合わせ組成物としたり（特開平2000-129043号公報、WO98/10018号公報）、ポリオレフィンとの組成物としたり（WO98/10015号公報）、架橋する方法（米国特許5869591号公報）が提案されている。しかし、組成の大きく異なるエチレン-スチレン共重合体同士は相溶性に乏しく、それらの組成物やポリオレフィンとの組成物は不透明であり、また力学物性も損なわれる場合があり用途が限られてしまう。また、架橋した場合、2次成型性やリサイクル性が失われ、また製造コストが上昇してしまう問題点がある。

#### エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体

エチレンに1-ヘキセン、1-オクテン等を共重合したエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、いわゆるLLDPEは、しなやかで透明であり、高い強度を有するために、汎用のフィルム、包装材料、容器等として幅広く用いられている。しかし、ポリオレフィン系樹脂の宿命として、印刷性、塗装性が低く、印刷、塗装のためにはコロナ処理等の特殊な処理が必要になる。さらに、ポリスチレン等の芳

芳香族ビニル化合物ポリマーや極性ポリマーとの親和性が低いため、これらの樹脂との良好な力学物性を有する組成物を得るためには、他に高価な相溶化剤を用いる必要性があった。

#### 一般的なグラフト化共重合体

従来グラフト共重合体を得る方法として、一般的な公知のラジカルグラフト処方により、重合の際に、あるいは成形加工の際に、オレフィン系重合体またはオレフィンスチレン系共重合体のグラフト共重合体を得る方法が知られている。しかしながら、この方法は高いグラフト効率を得ることが困難であり、コスト的に不利であり、また得られるグラフト共重合体は不均一であり、一部ゲル化して不溶化したり、成形性を損なう等の問題点を一般的に有する。このようにして得られたグラフト化共重合体は、一般的にポリマー主鎖から一本ずつ分岐したグラフト鎖を有するが、これを組成物、相溶化剤として用いた場合、ポリマーミクロ構造界面の強度は十分とはいえない。

本発明は、まず第一に従来技術の以上のような問題点を解決し、耐熱性と各種力学物性や加工性、相溶性、透明性を満足する、クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体およびその組成物、さらにこのクロス共重合体の工業的に優れた製造方法を提供するものである。

本発明は、第二に、本発明のクロス共重合体の用途として、上記、従来の各種樹脂組成物や成形物の問題点を解決、改良したクロス共重合体を含む各種樹脂組成物や成形物を提供するものである。

#### 発明の開示

<クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体（クロス共重合体； a cross-copolymer）>

本発明のクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体に、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上異なるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体（ジエンが含まれていてもよい）をクロス共重合化してなることを特徴とするクロ

ス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体である。

また、本発明のクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体を合成し（主鎖）、続いて芳香族ビニル化合物含量が0モル%以上96モル%以下、残部がオレフィン、好ましくは芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、残部がオレフィンであって芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上異なるオレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体をクロス共重合化（交差共重合化）した共重合体（本明細書においては、クロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体または単にクロス共重合体と記す）である。

また、本発明のクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体にオレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体をクロス共重合化してなることを特徴とするクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体であって、その芳香族ビニル化合物含量がクロス共重合化前のオレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体と比較し、5モル%以上異なることを特徴とするクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体である。

本発明のクロス共重合体は、最終的に芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンという組成を有することができる。

本発明のクロス共重合体の重量平均分子量は、1万以上、好ましくは3万以上、特に好ましくは6万以上であり、100万以下、好ましくは50万以下である。分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、10以下、好ましくは7以下、最も好ましくは5以下、1.5以上である。

また、本発明の明細書において、クロス共重合体とは、本発明の製造方法により直接得ることができる重合体である。

図面の簡単な説明

図 1 : 本発明のクロス化共重合体を表す概念図。

図 2 : 従来のグラフト化共重合体を表す概念図。

図 3 : 本発明のクロス化共重合体とエチレン-スチレン共重合体の組成と融点の関係を示す図。

図 4 : 本発明のクロス化共重合体、エチレン-スチレン共重合体及びエチレン-スチレン共重合体のブレンド物の組成とビカット軟化点の関係を示す図。

図 5 : 本発明のクロス化共重合体の X 線回折図及び多重ピーク分離結果。

図 6 : エチレン-スチレン共重合体の X 線回折図及び多重ピーク分離結果。

図 7 : クロス化共重合体の (1 - C) の粘弾性スペクトル。

図 8 : クロス化共重合体の (2 - C) の粘弾性スペクトル。

図 9 : スチレン含量 11 モル % のエチレン-スチレン共重合体の粘弾性スペクトル。

#### 発明を実施するための最良の形態

さらに本発明は、好ましくは図 1 に示す構造から構成される、または図 1 に示す構造を主に含むクロス共重合体である。

すなわち、図 1 に示す様に主鎖オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体とビニル化合物重合体とがジエンユニットを介し、一点または複数点で、クロス鎖と結合（交差結合）している構造を主として有する共重合体である。このようなクロス構造は、スター構造と言い換えることが出来る。また、米国化学会 POLY 分科会での分類では Segregated star copolymer (Polymer preprints, 1998, 3月) と呼ばれている。以下、主鎖オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体にクロス結合しているオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体をクロス鎖と記述する。

これに対し、図 2 に示す様に当業者に公知のグラフト共重合体は、主鎖の一点または複数点から分岐したポリマー鎖を主に有する共重合体である。

ポリマー主鎖と他のポリマー鎖がクロス結合（交差結合）するような構造（スター構造ともいえる）は、組成物、相溶化剤として用いられた場合、一般的にグラフト化構造に比べ、ポリマーミクロ構造界面の優れた強度が得られ、高い力学



的物性を与えると信じられる。

好ましくは本発明のクロス共重合体は、DSCにより融点が80℃以上140℃以下に、好ましくは95℃以上140℃以下に観測され、かつその結晶融解熱が10 J/g以上である特徴を有する。さらに、好ましくは本発明のクロス共重合体はエチレン連鎖構造に基づく結晶構造を有する。この結晶構造は、公知の方法、たとえばX線回折法により確認することができる。

さらに、本発明のクロス共重合体は、エチレン連鎖構造に由来する結晶構造を有し、その芳香族ビニル化合物含量と、DSC測定による結晶融解熱が10 J/g以上である融点が以下の関係を満たすこと特徴とする、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上50モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体である。

$$(5 \leq S_t \leq 15)$$

$$-3 \cdot S_t + 125 \leq T_m \leq 140$$

$$(15 < S_t \leq 50)$$

$$80 < T_m \leq 140$$

$T_m$  ; DSC測定による結晶融解熱が10 J/g以上である融点 (℃)

$S_t$  ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

さらに好ましくは、本発明のクロス共重合体は、その芳香族ビニル化合物含量と、DSC測定による結晶融解熱が10 J/g以上である融点が以下の関係を満たすこと特徴とする芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上15モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体である。

$$(5 \leq S_t \leq 10)$$

$$-3 \cdot S_t + 125 \leq T_m \leq 140$$

$$(10 < S_t \leq 50)$$

$$95 < T_m \leq 140$$

$T_m$  ; DSC測定による結晶融解熱が10 J/g以上である融点 (℃)

$S_t$  ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

さらに好ましくは、DSCにより観測される融点がひとつであり、かつその融点が上記の関係を満たすクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体である。

また、本発明のクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物含量とビカット軟化点が以下の関係を満たすこと特徴とする、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上20モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体である。

$$(5 \leq S_t \leq 20)$$

$$-3 \cdot S_t + 120 \leq T_{\text{vicat}} \leq 140$$

$T_{\text{vicat}}$  ; ビカット軟化点 (°C)

$S_t$  ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

さらに好ましくは、芳香族ビニル化合物含量とビカット軟化点が以下の関係を満たすこと特徴とする、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上15モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体である。

$$(5 \leq S_t \leq 15)$$

$$-3 \cdot S_t + 120 \leq T_{\text{vicat}} \leq 140$$

$T_{\text{vicat}}$  ; ビカット軟化点 (°C)

$S_t$  ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

本発明のクロス共重合体のうち、クロス共重合化エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、-15°C以下-30°C以上の範囲に少なくとも一つのガラス転移点を有することができる。ガラス転移点は、DSC測定において、接線法 (on set 法) により求めたガラス転移点である。

本発明のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体は、1mmのシート成型体において、30%以下の、好ましくは20%以下のヘイズを有することができる。

本発明のクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体は、1mmのシート成型体において、70%以上の、好ましくは80%以上の全光線透過率を有することができる。

さらに、本発明は、200℃、荷重5kgで測定したMFRが0.02g/10分以上、好ましくは、0.2g/10分以上である加工性に優れたクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体である。

さらに、本発明は、ASTM D-2765-84により求められる沸騰キシレン不溶物（ゲル分）が全体の10質量%未満、好ましくは1質量%未満、最も好ましくは0.1質量%未満である、ゲル分が少ない、または実質的にゲル分を含まないクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体である。

本発明は、好ましくはオレフィンがエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであるクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体である。

また、本発明のクロス共重合体は、下記に示す製造方法により得ることができる共重合体である。

本発明のクロス共重合体は、クロス共重合体そのものを示す概念であるだけでなく、クロス共重合体、及び第一重合工程、第二以降の重合工程（以降第二重合工程と記す場合がある）で得られるクロス化されなかったオレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体を任意の割合で含む組成物の概念を含む。このようなクロス共重合体を含む組成物は、本発明の製造方法によって得ることができる。

本発明のクロス共重合体は、主鎖とクロス鎖の芳香族ビニル化合物含量が異なるため、各重合工程で得られる組成（芳香族ビニル化合物含量）が異なるオレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体を含んでいても、これらの相溶化剤として機能すると考えられる。そのため、本発明の製造方法により得られるクロス共重合体は、通常のオレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体と比較して優れた力学物性、高い耐熱性、透明性、加工性を有すると考えられる。

また、本発明により、経済性に優れたクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体の製造方法が提供され、それにより得られるクロス共

重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体が提供される。これらクロス共重合体は広範な用途において極めて有用である。

＜クロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の製造方法＞

本発明は、以下に示す製造方法によって得ることが出来るクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体（クロス共重合体）である。

また、本クロス共重合体製造方法は、均一で、加工性が良好で、優れた透明性、力学物性を有するクロス共重合体を工業化に適する効率性、経済性をもって製造することができる。

すなわち、本発明は第一重合工程（主鎖重合工程）として、配位重合触媒を用いて芳香族ビニル化合物モノマー、オレフィンモノマーとジエンモノマーの共重合を行い、オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を合成し、次に第二重合工程（クロス化工程）として、この共重合体とオレフィン及び芳香族ビニル化合物モノマー、配位重合触媒を用いてオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体をクロス共重合化したクロス共重合体を得る製造方法である。この製造方法は、上記第一重合工程（主鎖重合工程）及び第二重合工程（クロス化工程）を含む2段以上の重合工程を用いる製造方法である。

本発明の第一重合工程（主鎖重合工程）で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の芳香族ビニル化合物含量と第二以降の重合工程（以降、第二重合工程と記す場合がある）で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体（第一重合工程で得られる重合液をそのまま第二重合工程に用いる場合、ここで得られる重合体には、少量の残留ジエンが共重合される）の平均芳香族ビニル化合物含量は、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%、最も好ましくは15モル%以上異なっていることが必要である。第二以降の重合工程（クロス化工程）で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体の芳香族ビニル化合物含量は極端な場合0%でも良い。この場合、芳香族ビニル化合物を含まないオレフィン重合体がクロス鎖となる。

また、第一重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の芳香族ビニル化合物含量と最終的に得られるクロス共重合化オレフィン-

芳香族ビニル化合物—ジエン共重合体の芳香族ビニル化合物含量は、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%以上異なっていることが必要である。

<第一重合工程（主鎖重合工程）>

本発明に用いられるオレフィン—芳香族ビニル化合物—ジエン共重合体は、芳香族ビニル化合物モノマー、オレフィンモノマー、及びジエンモノマーをシングルサイト配位重合触媒の存在下で共重合することによって得られる。

本発明に用いられるオレフィン類としては、エチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、すなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンや環状オレフィン、すなわちシクロペンテン、ノルボルネンが挙げられる。好ましくは、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィンとの混合物、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン、エチレンが用いられ、更に好ましくは、エチレン、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの混合物が用いられ、特に好ましくは、エチレンが用いられる。

本発明に用いられる芳香族ビニル化合物は好ましくはスチレンが用いられるが、他の芳香族ビニル化合物例えばp-クロロスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を用いることも可能で、さらにこれらの混合物を用いてもよい。

また、本発明に用いられるジエン類としては、配位重合可能なジエン類が用いられる。好ましくは1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、4-ビニル-1シクロヘキセン、3-ビニル-1シクロヘキセン、2-ビニル-1シクロヘキセン、1-ビニル-1シクロヘキセン、オルトジビニルベンゼン、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼンまたはこれらの混合物が挙げられる。さらに、複数の二重結合（ビニル基）が単数または複数の芳香族ビニル環構造を含む炭素数6から30の炭化水素基を介して結合しているジエンを用いることができる。また、特開平6-136060号公報や特開平11-124420号公報に記載されているジエン類も本発明に用いることが出来る。好ましくは、二重結合（ビニル基）の1つが配位重合に用いられて重合した状態において残された二重結合が配位

重合可能であるジエン類であり、最も好ましくはオルト、パラ、メタの各種ジニルベンゼン及びその混合物が好適に用いられる。

本発明においては、主鎖重合工程において用いるジエンの量が、モル比で、用いるスチレンの量の  $1/100$  以下  $1/50000$  以上、好ましくは  $1/400$  以下  $1/20000$  以上である。これ以上のジエン濃度で主鎖重合工程を実施すると、重合中にポリマーの架橋構造が多く形成されゲル化等が起こったり、クロス化工程を経て最終的に得られるクロス共重合体の加工性や物性が悪化するため好ましくない。また、これ以上のジエン濃度で主鎖重合工程を実施すると、重合液中の残留ジエン濃度が高くなってしまうため、この重合液をクロス化工程にそのまま用いた場合、架橋構造が多く発生し、得られるクロス共重合体は同様に加工性や物性が悪化してしまう。また、主鎖重合工程において得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体は芳香族ビニル化合物含量が  $0.03$  モル%以上  $96$  モル%以下、ジエン含量が  $0.0001$  モル%以上  $3$  モル%以下、残部がオレフィンであり、スチレン含量が  $0.03$  モル%以上  $50$  モル%以下、ジエン含量が  $0.001$  モル%以上  $0.5$  モル%未満、残部がオレフィンであることがより好ましい。共重合体中のジエン含量がより高くなるとクロス化工程を経て最終的に得られるクロス共重合体の加工性が悪化するため好ましくない。

軟質塩ビ類似の特性（やわらかさ等の触感、粘弾性スペクトルにおける室温付近の  $\tan \delta$  成分）を有するクロス共重合体を得るためには、スチレン含量が  $20$  モル%以上  $50$  モル%以下でジエン含量が  $0.001$  モル%以上  $0.5$  モル%未満、残部がオレフィンであるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体が用いられる。

第一重合工程（主鎖重合工程）に用いられるシングルサイト配位重合触媒としては、可溶性遷移金属触媒と助触媒から構成される重合触媒、すなわち可溶性  $Ziegler-Natta$  触媒、メチルアルミノキサンや硼素化合物等で活性化された遷移金属化合物触媒（いわゆるメタロセン触媒やハーフメタロセン触媒、CGCT触媒等）が挙げられる。

具体的には以下の文献、特許に記載されている重合触媒を用いることができる。

たとえば、メタロセン触媒では、USP 5 3 2 4 8 0 0、特公平 7-3 7 4 8 8 号公報、特開平 6-4 9 1 3 2 号公報、Polymer Preprints, Japan, 42, 2 2 9 2 (1993)、Macromol. Chem., Rapid Commun., 17, 7 4 5 (1996)、特開平 9-3 0 9 9 2 5 号公報、EP 0 8 7 2 4 9 2 A 2 号公報、特開平 6-1 8 4 1 7 9 号公報。

ハーフメタロセン触媒では、Macromol. Chem. 191, 2 3 8 7 (1990)。

C G C T 触媒では、特開平 3-1 6 3 0 8 8 号公報、特開平 7-5 3 6 1 8 号公報、EP-A-4 1 6 8 1 5 号公報。

可溶性 Ziegler-Natta 触媒では、特開平 3-2 5 0 0 0 7 号公報、Stud. Surf. Sci. Catal., 5 1 7 (1990)。

重合体中に均一にジエンが含まれる、均一な組成を有するオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体が発明のクロス共重合体を得るためには好適に用いられるが、このような均一な組成の共重合体を得るためには、Ziegler-Natta 触媒では困難であり、シングルサイト配位重合触媒が好ましく用いられる。シングルサイト配位重合触媒とは、可溶性遷移金属触媒と助触媒から構成される重合触媒で、メチルアルミノキサンや硼素化合物等で活性化された遷移金属化合物触媒（いわゆるメタロセン触媒やハーフメタロセン触媒、C G C T 触媒等）から構成される重合触媒である。

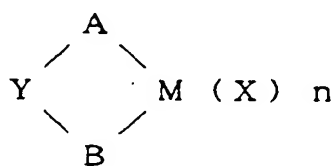
本発明において、最も好適に用いられるシングルサイト配位重合触媒は、下記一般式（1）で表される遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒である。

下記的一般式（1）で表される遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒を用いた場合、ジエン類特にジビニルベンゼンを高い効率でポリマーに共重合させることが可能であり、したがって、第一重合工程（主鎖重合工程）で用いるジエン類の使用量及び重合液に残留する未反応ジエン量を非常に低減させることが可能である。

主鎖重合工程で用いるジエン量が多い、すなわち濃度が高いと、主鎖重合中に

ジエンユニット構造を架橋点としてポリマーの架橋が多く起こり、ゲル化や不溶化を起こしてしまい、ひいてはクロス共重合体またはクロス共重合体の加工性を悪化させる。また、主鎖重合工程で得られた重合液中に未重合のジエン類が多く残っていると、引き続くクロス重合工程の際にクロス鎖の架橋度が著しく高くなってしまい、得られたクロス化共重合体またはクロス共重合体が不溶化、ゲル化したり加工性を低下させてしまう。

さらに、下記の一般式(1)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒を用いた場合、工業化に適する著しく高い活性で均一な組成を有するオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を製造することが可能である。また、特に1モル%以上20モル%以下の芳香族ビニル化合物含量の共重合体において高い透明性の共重合体を与えることができる。さらに、芳香族ビニル化合物含量1モル%以上96モル%以下の組成において、力学的物性に優れた、アイソタクティックの立体規則性とヘッド-テイルのスチレン連鎖構造を有するオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を与えることができる。



一般式(1)

式中、A、Bはそれぞれ独立に、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。

YはA、Bと結合を有し、他に水素もしくは炭素数1~20の炭化水素を含む基(この基は1~3個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素または硫黄原子を含んでもよい)を置換基として有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、ほう素残基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yはシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基等の環状構造を有して



いてもよい。

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または水素、または炭素数1～22の炭化水素置換基を有するアミド基である。nは、0、1または2の整数である。

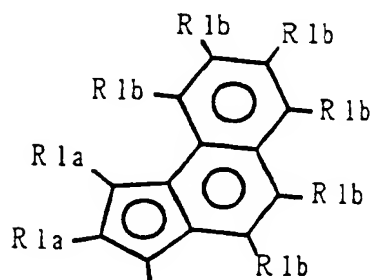
Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

特に好ましくは、A、Bのうち、少なくとも1つは非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基である上記の一般式(1)の遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒である。

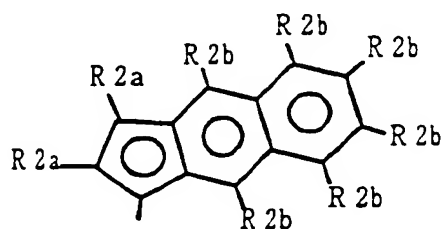
非置換または置換ベンゾインデニル基は、下記の化3～5で表すことができる。下記の化学式においてR1b～R3bはそれぞれ独立に水素、1～3個の窒素、硼素、珪素、燐、セレン、酸素もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR<sub>3</sub>基、SiR<sub>3</sub>基、NR<sub>2</sub>基またはPR<sub>2</sub>基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)である。また、隣接するこれらの基は一体となって単数のあるいは複数の5～10員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

またR1a～R3aは、それぞれ独立に水素、1～3個の窒素、硼素、珪素、燐、セレン、酸素もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR<sub>3</sub>基、SiR<sub>3</sub>基、NR<sub>2</sub>基またはPR<sub>2</sub>基(Rはいずれも炭素数1～10の炭化水素基を表す)であるが、水素であることが好ましい。

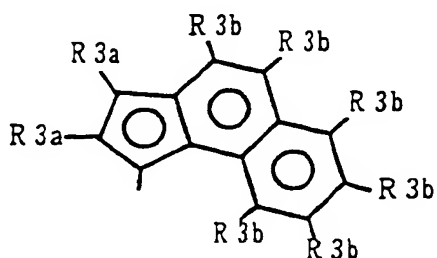
化3



化 4



化 5

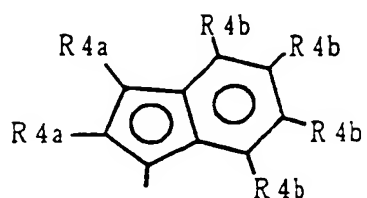


非置換ベンゾインデニル基として、4, 5-ベンゾ-1-インデニル、(別名ベンゾ(e)インデニル)、5, 6-ベンゾ-1-インデニル、6, 7-ベンゾ-1-インデニルが、置換ベンゾインデニル基として、 $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル、3-シクロペンタ[c]フェナンスリル、1-シクロペンタ[l]フェナンスリル基等が例示できる。

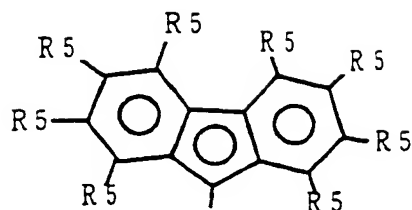
特に好ましくは非置換ベンゾインデニル基として、4, 5-ベンゾ-1-インデニル、(別名ベンゾ(e)インデニル)が、置換ベンゾインデニル基として、 $\alpha$ -アセナフト-1-インデニル、3-シクロペンタ[c]フェナンスリル、1-シクロペンタ[l]フェナンスリル基等が挙げられる。

非置換もしくは置換インデニル基、非置換もしくは置換フルオレニル基または非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基は、化6～8で表すことができる。

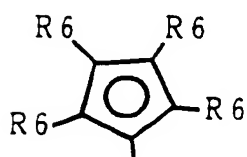
化 6



化 7



化 8



R 4 b、R 6 はそれぞれ独立に水素、1～3 個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～20 のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR<sub>3</sub>基、SiR<sub>3</sub>基、NR<sub>2</sub>基または PR<sub>2</sub>基（R はいずれも炭素数 1～10 の炭化水素基を表す）である。また、隣接するこれらの基は一体となって単数のあるいは複数の 5～10 員環（6 員環となる場合を除く）の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

R 5 はそれぞれ独立に水素、1～3 個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～20 のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR<sub>3</sub>基、SiR<sub>3</sub>基、NR<sub>2</sub>基または PR<sub>2</sub>基（R はいずれも炭素数 1～10 の炭化水素基を表す）である。また、隣接するこれらの基は一体となって単数のあるいは複数の 5～10 員環の芳香環または脂肪環を形成しても良い。

また R 4 a は、それぞれ独立に水素、1～3 個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素もしくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 7～20 のアルキルアリール基、ハロゲン原子、OSiR<sub>3</sub>基、SiR<sub>3</sub>基、NR<sub>2</sub>基または PR<sub>2</sub>基（R はいずれも炭素数 1～10 の炭化水素基を表す）であるが、水素であることが好ましい。

A、B 共に非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または非置換もしくは置

換インデニル基である場合には両者は同一でも異なってもよい。

本発明に用いられる共重合体を製造するにあたっては、A、Bのうち少なくとも一方が非置換もしくは置換ベンゾインデニル基であることが特に好ましい。

さらに、両方とも非置換もしくは置換ベンゾインデニル基であることが最も好ましい。

上記の一般式(1)において、YはA、Bと結合を有し、他に置換基として水素もしくは炭素数1～20の炭化水素を含む基(この基は1～3個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素または硫黄原子を含んでもよい)を有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、ほう素残基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yはシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基等の環状構造を有していてもよい。

好ましくは、Yは、A、Bと結合を有し、水素もしくは炭素数1～20の炭化水素基またはアミノ基、トリメチルシリル基で置換された置換メチレン基または置換硼素基である。もっとも好ましくは、Yは、A、Bと結合を有し、水素もしくは炭素数1～20の炭化水素基で置換された置換メチレン基である。

炭化水素置換基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアリール基等が挙げられる。置換基は互いに異なっても同一でもよい。

好ましい例としては、Yは、 $-CH_2-$ 、 $-CMe_2-$ 、 $-CEt-$ 、 $-CPh_2-$ 、シクロヘキシリデン、シクロペンチリデン基等である。ここで、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を表す。

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または水素、または炭素数1～22の炭化水素置換基を有するアミド基またはアミノ基である。nは、0、1または2の整数である。

ハロゲンとしては塩素、臭素、フッ素等が、アルキル基としてはメチル基、エチル基等が、アリール基としてはフェニル基等が、アルキルアリール基としては、ベンジル基が、シリル基としてはトリメチルシリル基等が、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が、またアミド基としてはジ

メチルアミド基等のジアルキルアミド基、N-メチルアニリド、N-フェニルアニリド、アニリド基等のアリールアミド基等が挙げられる。また、XとしてはUS 5 8 5 9 2 7 6、US 5 8 9 2 0 7 5に記載してある基を用いることもできる。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。特に好ましくジルコニウムである。

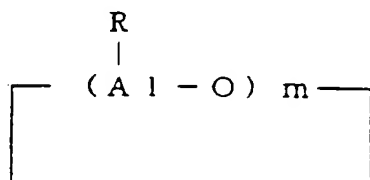
かかる遷移金属化合物の例としては、EP-0 8 7 2 4 9 2 A 2 公報、特開平 1 1-1 3 0 8 0 8 号公報、特開平 9-3 0 9 9 2 5 号公報、WO 0 0 / 2 0 4 2 6 公報、EP 0 9 8 5 6 8 9 A 2 公報、特開平 6-1 8 4 1 7 9 号公報に記載されている遷移金属化合物が挙げられる。

特に好ましくは、EP-0 8 7 2 4 9 2 A 2 公報、特開平 1 1-1 3 0 8 0 8 号公報、特開平 9-3 0 9 9 2 5 号公報に具体的に例示した置換メチレン架橋構造を有する遷移金属化合物である。

本発明の製造方法で用いる助触媒としては、従来遷移金属化合物と組み合わせて用いられている公知の助触媒やアルキルアルミニウム化合物を使用することができるが、そのような助触媒として、メチルアルミノキサン（またはメチルアルモキサンまたはMAOと記す）またはほう素化合物が好適に用いられる。用いられる助触媒やアルキルアルミニウム化合物の例としては、EP-0 8 7 2 4 9 2 A 2 号公報、特開平 1 1-1 3 0 8 0 8 号公報、特開平 9-3 0 9 9 2 5 号公報、WO 0 0 / 2 0 4 2 6 号公報、EP 0 9 8 5 6 8 9 A 2 号公報、特開平 6-1 8 4 1 7 9 号公報に記載されている助触媒やアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。

更に、その際用いられる助触媒が下記の一般式(2)、(3)で示されるアルミノキサン（またはアルモキサンと記す）が好ましい。

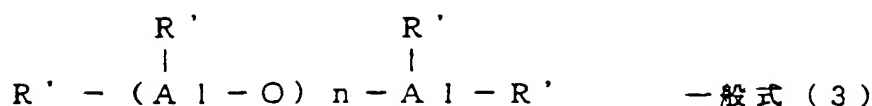
化 9



一般式 (2)

式中、R は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、または水素、m は 2 ～ 100 の整数である。それぞれの R は互いに同一でも異なっても良い。

化 10



式中、R' は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、または水素、n は 2 ～ 100 の整数である。それぞれの R' は互いに同一でも異なっても良い。

本発明に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を製造するにあたっては、上記に例示した各モノマー、金属錯体（遷移金属化合物）および助触媒を接触させるが、接触の順番、接触方法は任意の公知の方法を用いることができる。

以上の共重合あるいは重合の方法としては溶媒を用いずに液状モノマー中で重合させる方法、あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロ置換ベンゼン、クロロ置換トルエン、塩化メチレン、クロロホルム等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素またはハロゲン化炭化水素の単独または混合溶媒を用いる方法がある。好ましくは混合アルカン系溶媒やシクロヘキサンやトルエン、エチルベンゼンを用いる。重合形態は溶液重合、スラリー重合いずれでもよい。また、必要に応じ、バッチ重合、連続重合、予備重合、多段式重合等の公知の方法を用いることができる。

リニアやループの単数、連結された複数のパイプ重合を用いることも可能である。この場合、パイプ状の重合缶には、動的、あるいは静的な混合機や除熱を兼ねた静的混合機等の公知の各種混合機、除熱用の細管を備えた冷却器等の公知の各種冷却器を有しても良い。また、バッチタイプの予備重合缶を有していても良い。さらには気相重合等の方法を用いることができる。

重合温度は、-78℃から200℃が適当である。-78℃より低い重合温度

は工業的に不利であり、200℃を超えると金属錯体の分解が起こるので適当ではない。さらに工業的に好ましくは、0℃～160℃、特に好ましくは30℃～160℃である。

重合時の圧力は、一般的には0.1気圧～1000気圧が適当であり、好ましくは1～100気圧、特に工業的に特に好ましくは、1～30気圧である。

助触媒として有機アルミニウム化合物を用いる場合には、錯体の金属に対し、アルミニウム原子／錯体金属原子比で0.1～100000、好ましくは10～10000の比で用いられる。0.1より小さいと有効に金属錯体を活性化出来ず、100000を超えると経済的に不利となる。

助触媒としてほう素化合物を用いる場合には、ほう素原子／錯体金属原子比で0.01～100の比で用いられるが、好ましくは0.1～10、特に好ましくは1で用いられる。

0.01より小さいと有効に金属錯体を活性化出来ず、100を超えると経済的に不利となる。

金属錯体と助触媒は、重合槽外で混合、調製しても、重合時に槽内で混合してもよい。

本発明の第一重合工程では、オレフィン分圧は、重合開始時のオレフィン分圧に対し、150%未満、50%より大きい範囲で連続的にまたは段階的に変更することができる。第一重合工程のオレフィン分圧は、重合中は一定に保つのが好ましい。

また、本発明の第一重合工程では、重合液中の芳香族ビニル化合物濃度は、重合開始時の濃度に対し、30%より高く200%より低い範囲で連続的に、または段階的に変更する事ができる。また好ましくは、芳香族ビニル化合物モノマーの分添を行わず、芳香族ビニル化合物モノマーの転換率を70%未満（芳香族ビニル化合物濃度を重合開始時と比較して30%より高くする）であるのがよい。

<本発明に用いられるオレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体>

本発明に用いられるオレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体は、上記第一重合工程において、シングルサイト配位重合触媒を用いて芳香族ビニル化合物、オレフィン、ジエンの各モノマーから合成される。

本発明の第一重合工程（主鎖重合工程）で得られるオレフィン—芳香族ビニル化合物—ジエン共重合体としては、好ましくはエチレン—スチレン—ジエン共重合体、またはエチレン—スチレン— $\alpha$ —オレフィン—ジエン共重合体、またはエチレン—スチレン—環状オレフィン—ジエン共重合体、特に好ましくはエチレン—スチレン—ジエン共重合体が用いられる。

また、本発明の第一重合工程（主鎖重合工程）で得られるオレフィン—芳香族ビニル化合物—ジエン共重合体は、含まれるジエンモノマーユニットでクロス構造または架橋構造を有していても良いが、ゲル分が全体の10質量%未満、好ましくは0.1質量%未満である必要がある。

以下に本発明に用いられる代表的、好適なエチレン—スチレン—ジエン共重合体について説明する。

第一重合工程（主鎖重合工程）で得られるエチレン—スチレン—ジエン共重合体は、TMSを基準とした $^{13}\text{C}$ -NMR測定によって40～45 ppmに観察されるピークによって帰属されるヘッド—テイルのスチレンユニットの連鎖構造を有することが好ましく、さらに、42.3～43.1 ppm、43.7～44.5 ppm、40.4～41.0 ppm、43.0～43.6 ppmに観察されるピークによって帰属されるスチレンユニットの連鎖構造を有することが好ましい。

また、本発明に好適に用いられる共重合体は、スチレンの単独重合によって、アイソタクティックのポリスチレンを作ることのできるメタロセン触媒を用いて得られるエチレン—スチレン—ジエン共重合体であり、かつ、エチレンの単独重合によって、ポリエチレンを作ることのできるメタロセン触媒を用いて得られるエチレン—スチレン—ジエン共重合体である。

そのため、得られるエチレン—スチレン—ジエン共重合体は、エチレン連鎖構造、ヘッド—テイルのスチレン連鎖構造、エチレンユニットとスチレンユニットが結合した構造を共にその主鎖中に有することができる。

他方、従来公知のいわゆる擬似ランダム共重合体では、スチレン含量が最大の50モル%付近においても、スチレンのヘッド—テイルの連鎖構造を見出すことはできない。さらに、擬似ランダム共重合体を製造する触媒を用いてスチレンの



単独重合を試みても重合体は得られない。重合条件等により極少量のアタクティクスチレンホモポリマーが得られる場合があるが、これは共存するメチルアルモキサンまたはその中に混入するアルキルアルミニウムによるカチオン重合、またはラジカル重合によって形成されたものと解するべきである。

本発明において好ましく用いられる、第一重合工程（主鎖重合工程）で得られるエチレン-スチレン-ジエン共重合体は、その構造中に含まれる下記の一般式（４）で示されるスチレンとエチレンの交互構造のフェニル基の立体規則性がアイソタクティックダイアッド分率（またはメソダイアッド分率） $m$ で０．５より大きい、好ましくは０．７５より大きい、特に好ましくは０．９５より大きい共重合体である。

エチレンとスチレンの交互共重合構造のアイソタクティックダイアッド分率  $m$  は、 $25\text{ ppm}$  付近に現れるメチレン炭素ピークの  $r$  構造に由来するピーク面積  $A_r$  と、 $m$  構造に由来するピークの面積  $A_m$  から、下記の式（ $i$ ）によって求めることができる。

$$m = A_m / (A_r + A_m) \quad \text{式 (i)}$$

ピークの出現位置は測定条件や溶媒によって若干シフトする場合がある。

例えば、重クロロホルムを溶媒とし、TMSを基準とした場合、 $r$  構造に由来するピークは、 $25.4 \sim 25.5\text{ ppm}$  付近に、 $m$  構造に由来するピークは  $25.2 \sim 25.3\text{ ppm}$  付近に現れる。

また、重テトラクロロエタンを溶媒とし、重テトラクロロエタンの３重線の中心ピークを  $73.89\text{ ppm}$  として基準にした場合、 $r$  構造に由来するピークは、 $25.3 \sim 25.4\text{ ppm}$  付近に、 $m$  構造に由来するピークは  $25.1 \sim 25.2\text{ ppm}$  付近に現れる。

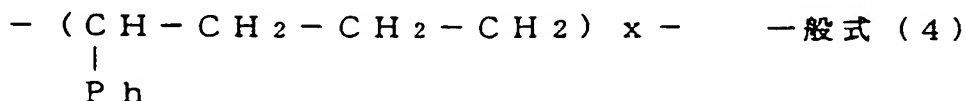
なお、 $m$  構造はメソダイアッド構造、 $r$  構造はラセミダイアッド構造を表す。

第一重合工程（主鎖重合工程）で得られるエチレン-スチレン-ジエン共重合体は、共重合体構造中に含まれる一般式（４）で示されるスチレンとエチレンの交互構造の割合を示す交互構造指数  $\lambda$ （下記の式（ $i$ ）で表される）が ０より小さく、０．１より大きい、好ましくは ０より小さく、０．１より大きい共重合体であることが好ましい。

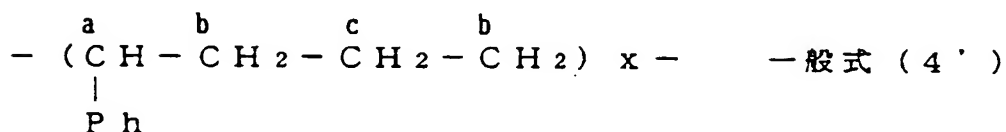
$$\lambda = A_3 / A_2 \times 100 \quad \text{式 (i)}$$

ここで  $A_3$  は、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定により得られる、下記的一般式 (4') で示されるエチレン-スチレン交互構造に由来する 3 種類のピーク a、b、c の面積の総和である。また、 $A_2$  は TMS を基準とした  $^{13}\text{C}$ -NMR により 0 ~ 50 ppm の範囲に観測される主鎖メチレン及び主鎖メチン炭素に由来するピークの面積の総和である。

化 1 1



化 1 2



(式中、Ph はフェニル基、x は繰り返し単位数を示し 2 以上の整数を表す。)

ジエン含量が 3 モル % 以下、好ましくは 1 モル % 未満のエチレン-スチレン-ジエン共重合体において、ヘッド-テイルのスチレン連鎖を有すること、及び/またはエチレン-スチレン交互構造にアイソタクティックの立体規則性を有すること及び/または交互構造指数  $\lambda$  値が 70 より小さいことは、透明性の高い、破断強度等の力学的強度が高いエラストマー共重合体であるために有効であり、このような特徴を有する共重合体は本発明に好適に用いることができる。

特に、エチレン-スチレン交互構造に高度のアイソタクティックの立体規則性を有しかつ、交互構造指数  $\lambda$  値が 70 より小さい共重合体は本発明の共重合体として好ましく、さらに、ヘッド-テイルのスチレン連鎖を有し、かつエチレン-スチレン交互構造にアイソタクティックの立体規則性を有し、かつ交互構造指数  $\lambda$  値が 70 より小さい共重合体は本発明の共重合体として特に好ましい。

すなわち、本発明の好ましいエチレン-スチレン-ジエン共重合体は、高い立

体規則性を有するエチレンとスチレンの交互構造と、同時に種々の長さのエチレン連鎖、スチレンの異種結合、種々の長さのスチレン連鎖等の多様な構造を併せて有するという特徴を持つ。また、本発明のエチレン-スチレン-ジエン共重合体は、用いる重合触媒や重合条件、共重合体中のスチレンの含量によって交互構造の割合を、上記の式で得られる $\lambda$ 値で0.01より大きく70未満の範囲で種々変更可能である。

交互指数 $\lambda$ 値が70より低いということは、結晶性ポリマーでありながら、有意の力学的強度、耐溶剤性、靱性、透明性を与えるために、また、部分的に結晶性のポリマーとなるために、あるいは、非結晶性のポリマーとなるために重要である。

以上に記した、本発明に好適に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体、特にエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、上記の一般式(1)で表される遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒により得ることができる。

以上、本発明に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の代表的、好適な例としてのエチレン-スチレン-ジエン共重合体について説明したが、もちろん本発明に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体はこれには限定されない。

本発明に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の重量平均分子量は、1万以上、好ましくは3万以上、特に好ましくは6万以上であり、100万以下、好ましくは50万以下である。分子量分布( $M_w/M_n$ )は、6以下、好ましくは4以下、最も好ましくは3以下である。

ここでの重量平均分子量はGPCで標準ポリスチレンを用いて求めたポリスチレン換算分子量をいう。以下の説明でも同様である。

本発明に用いられるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の重量平均分子量は、水素等の連鎖移動剤をもちいる公知の方法、或いは重合温度を変えることにより上記の範囲内で必要に応じて調節することが可能である。

本発明の第一重合工程(主鎖重合工程)で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体は、含まれるジエンユニットを介して、一部クロス構造

や分岐構造を有していても良い。

#### B) 第二重合工程 (クロス化工程)

本発明の第二重合工程としては、上記シングルサイト配位重合触媒を用いた配位重合が採用される。好ましくは第一重合工程と同じ一般式(1)で示される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒が採用される。この一般式(1)で示される遷移金属化合物と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒は、ポリマー主鎖に共重合されたジエンユニット、特にジビニルベンゼンの残留配位重合性二重結合を高い効率で共重合できるため、本発明には好ましい。本発明の第二重合工程で得られる共重合体は、上記第一重合工程における共重合体と同様の構造を有するのが好ましい。

本発明の第二重合工程では、上記の第一重合工程で用いられる重合方法と同様の方法が用いられる。この場合、上記第一重合工程で用いられるオレフィン類、芳香族ビニル化合物類、必要に応じて、または重合液に残留しているジエンの各モノマーを用いることができる。

本発明の第二重合工程は、上記の第一重合工程で得られた重合液を用い、第一重合工程に引き続いて実施されるのが好ましい。しかし、上記の第一重合工程で得られた共重合体を重合液から回収し、新たな溶媒に溶解し、用いられるモノマーを加えて、シングルサイト配位重合触媒の存在下で第二重合工程を実施しても良い。

本発明の第一重合工程(主鎖重合工程)で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体と第二以降の重合工程(クロス化工程)で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体またはオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体(第一重合工程で得られる重合液をそのまま第二以降の重合工程に用いる場合、得られる重合体には、少量の残留ジエンが共重合される)の芳香族ビニル化合物含量は、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%、最も好ましくは15モル%以上異なっていることが必要である。第二以降の重合工程(クロス化工程)で重合されるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体の芳香族ビニル化合物含量は極端な場合0モル%でも良い。この場合、第一重合工程で得られた重合液から共重合体を回収し、新たな溶媒に溶解し触媒や助触媒、オレ

フィンを添加し、第二重合工程を実施することが好ましい。

また、第一重合工程で得られるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の芳香族ビニル化合物含量と最終的に得られるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の芳香族ビニル化合物含量は、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%以上異なっていることが必要である。

本発明の第二重合工程（クロス鎖重合工程）で得られる重合体は、含まれるジエンユニットを介して、一部クロス構造や分岐構造を有していても良い。

以上を満足する本発明のクロス共重合体の具体的な製造方法を以下に示す。

すなわち、第一重合工程（主鎖重合工程）として、配位重合触媒を用いて芳香族ビニル化合物モノマー、オレフィンモノマーおよびジエンモノマーの共重合を行ってオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を合成し、次にこれと重合条件の異なる第二重合工程（クロス化工程）として、このオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体と少なくともオレフィン、芳香族ビニル化合物モノマーの共存下、配位重合触媒を用いて重合する少なくとも2段階の重合方法を用いることにより製造するクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の製造方法であり、更に、好ましくは少なくとも以下の条件の一つ以上を満足する製造方法である。

1) 第一重合工程の開始時のオレフィン分圧に対し、第二以降の重合工程における重合液のオレフィン分圧が150%以上または50%以下である。

一方、本発明において、第一重合工程におけるオレフィンの分圧は重合開始時のオレフィン圧の50%より高く150%より低い範囲に調整されるが、オレフィン分圧は一定であることが更に好ましい。

2) 第一重合工程開始時の芳香族ビニル化合物濃度に対し、第二以降の重合工程開始時における重合液の芳香族ビニル化合物濃度が30%以下、または200%以上である。

但し、本発明における第一工程の芳香族ビニル化合物濃度は、重合開始時の濃度の30%より高い範囲に維持される。

3) 第一重合工程と第二以降の重合工程において、異なるシングルサイト配位重合触媒を用いる。

4) 第一重合工程と第二以降の重合工程において、重合に用いられるオレフィンの種類が異なる。

第一重合工程と第二重合工程は、これらの条件変更のための作業が開始された時点で区別される。

以上の条件を満たす変更は、できるだけ急峻に行われ完了すること、好ましくは第二重合工程の重合時間の50%以内、更に好ましくは30%以内、最も好ましくは10%以内の時間内に完了することが好ましい。

第一重合工程と第二重合工程の重合温度は同一あることが好ましい。異なる場合は、約100℃以内の温度差が適当である。

重合液中のモノマー組成比を変更する方法としては、第一重合工程に対し、第二以降の重合工程における重合液のオレフィン分圧を150%以上、好ましくは200%、最も好ましくは300%以上に変更する方法がある。たとえばオレフィンとしてエチレンが用いられる場合、エチレン圧0.2MPaで第一重合工程を実施した場合は、第二重合工程では0.3MPa以上、好ましくは0.4MPa以上、最も好ましくは0.6MPa以上で実施する。

また第一重合工程に対し、第二以降の重合工程における重合液のオレフィン分圧を50%以下、好ましくは20%以下に変更してもよい。たとえば、エチレン圧1.0MPaで第一重合工程を実施した場合は、第二重合工程では0.5MPa以下、好ましくは0.2MPa以下で実施する。

第二重合工程のオレフィン分圧は上記の条件を満たしていれば、重合中は一定でもよく、また段階的に、または連続的に変化しても良い。

さらに重合液中のモノマー組成比を変更する方法としては、第一重合工程に対し、第二以降の重合工程における重合開始時の重合液の芳香族ビニル化合物濃度が30%以下、好ましくは20%以下、または200%以上、好ましくは500%以上に変更する方法も適用できる。たとえば芳香族ビニル化合物としてスチレンが用いられる場合、重合液中のスチレン濃度1モル/Lで第一重合工程を開始した場合は、第二重合工程では0.5モル/L以下、好ましくは0.2モル/L以下で実施する、または2モル/L以上、好ましくは5モル/L以上で実施する。さらに、上記オレフィン分圧と芳香族ビニル化合物濃度の変更を組み合わせ

適用してもよい。

第一重合工程で得られた共重合体を重合液から回収し、新たな溶媒に溶解し、オレフィン及び芳香族ビニル化合物モノマーを加えて、シングルサイト配位重合触媒の存在下で第二重合工程を実施する場合には、第一重合工程とは異なるシングルサイト重合触媒を用いることができる。

第一重合工程と第二以降の重合工程において、重合に用いられるオレフィンの種類を変更することで、第一重合工程とい第二重合工程で重合される共重合体の芳香族ビニル化合物含量、最終的に得られるクロス共重合体の芳香族ビニル化合物含量を上記のごとく変更させることも可能である。

第二重合工程で重合される芳香族ビニル化合物モノマー種の転換率は、第二重合工程開始時の好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。また、第二重合工程が上記の第一重合工程で得られた重合液を用い第一重合工程に引き続いて実施され、新たな芳香族ビニル化合物モノマーの添加なしに第一重合工程重合液中に残留するモノマーを第二重合工程に用いる場合には、すべての重合工程を通した芳香族ビニル化合物モノマー種の転換率は、好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60重量%以上である。第二重合工程、あるいは、すべての重合工程を通しての芳香族ビニル化合物モノマーの転換率が高くなるほど、共重合体主鎖のジエンユニットの重合性二重結合がクロス共重合される確率が増加する。

本発明のクロス共重合体の製造に当たっては、最も好ましくは第一重合工程に対し、第二以降の重合工程における重合液のオレフィン分圧が300%以上に変更する方法が採用される。

第一重合工程で得られる共重合体の割合は最終的に得られるクロス共重合体の少なくとも10重量%以上、好ましくは30重量%以上を占める必要がある。また、第二重合工程で得られる重合体（クロス鎖重量を含む）の量は、最終的に得られるクロス共重合体の少なくとも10質量%以上、好ましくは30質量%以上を占める必要がある。

第一重合工程と第二重合工程を別な反応器で実施することもできる。これらの工程を単一の反応器を用いて実施することもできる。これらの場合、上記の1)

～ 4) の条件変更作業が開始された時点で区別される。

本発明のクロス共重合体を、単一の反応器で、連続的にオレフィンまたは芳香族ビニル化合物濃度を変更しながら、オレフィン、芳香族ビニル化合物、ジエンの共重合を配位重合触媒を用いて製造することもできる。重合初期と重合終了時で実質的に上記 1) ～ 4) の条件変化のひとつ以上が満たされていればよい。

以下、本発明のクロス共重合化オレフィンー芳香族ビニル化合物ージエン共重合体の代表例としてのエチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の物性とその用途について記述する。

本発明のクロス共重合体は、主鎖とクロス鎖の組成（スチレン含量）が大きく異なることが特徴である。主鎖、あるいはクロス鎖のどちらかにスチレン含量の低い組成、（すなわちエチレン連鎖に由来する結晶構造）を有することができる。また、本発明のクロス共重合体は、主鎖及びクロス鎖のスチレン含量にそれぞれ対応する、異なったスチレン含量のエチレンースチレン共重合体を任意の割合で含むことができる。しかし、クロス共重合体がこれらの相溶化剤として機能するために、各種特徴と高い透明性をあわせ有することが可能となる。

本発明のクロス共重合体は、エチレン連鎖に由来する結晶構造を有するため、良好な耐熱性を有する。さらに、低いスチレン含量のエチレンースチレン共重合体が有する低いガラス転移温度や低い脆化温度（ $-50^{\circ}\text{C}$  以下）、高い力学物性（破断強度、引張り弾性率）という特徴をもあわせ有することができる。また、主鎖、あるいはクロス鎖のどちらかに相対的にスチレン含量の高い組成を有することができるため、以下に示す比較的高いスチレン含量を有するエチレンースチレン共重合体の特徴を有することができる。すなわち、相対的に低い引張り弾性率、表面硬度、しなやかさ、粘弾性スペクトルにおける室温付近の  $\tan \delta$  成分（ $0^{\circ}\text{C}$  または  $25^{\circ}\text{C}$  において  $0.05 \sim 0.80$ ）や、対傷つき性、塩ビ様の感触、着色性、印刷性を有することができる。

本発明のクロス共重合化エチレンースチレンージエン共重合体は、単独で用いて軟質塩ビ等公知の透明軟質樹脂の代替として好適に用いることができる。

本発明のクロス共重合体には、通常樹脂に使用される安定剤、老化防止剤、耐光性向上剤、紫外線吸収剤、可塑剤、軟化剤、滑剤、加工助剤、着色剤、帯電防



止剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤等を添加することができる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。

本発明のクロス共重合体は、その優れた特徴から、単体やそれ自身が主に含まれる組成物として、軟質塩ビ等公知の透明軟質樹脂の代替であるストレッチフィルム、シュリンクフィルムやパッケージ材料、シート、チューブやホースとして好適に用いることができる。

#### フィルム用途

本発明のクロス共重合体をフィルムやストレッチ包装用フィルムとして用いる場合、その厚みに特に制限はないが、一般に $3\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 0.5\text{mm}$ である。食品用のストレッチ包装用フィルム用途として好適に使用するためには、好ましくは $5 \sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 50\mu\text{m}$ である。

本発明のクロス共重合体からなる透明フィルム、またはストレッチ包装用フィルムを製造するには、インフレーション方式、Tダイ方式などの通常の押出しフィルム成形法を採用することができる。本発明のフィルムまたはストレッチ包装用フィルムは、物性の改善を目的として、他の適当なフィルム、例えば、アイソタクティックまたはシンジオタクティックのポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン(LDPE、またはLLDPE)、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等のフィルムと多層化することができる。

さらに、本発明のフィルムまたはストレッチ包装用フィルムは、主鎖、またはクロス鎖の組成を適宜選択することにより自己粘着性、接着性を有することができる。しかし、更に強い自己粘着性が要求される場合には、自己粘着性を有する他のフィルムとの多層フィルムにすることも出来る。

さらに、非粘着面および粘着面を表裏に有するストレッチ包装用フィルムとした場合は、非粘着面にスチレン含量のより高いエチレン-スチレン共重合体あるいは密度が $0.916\text{g/cm}^3$ 以上の線状低密度ポリエチレンを全厚みに対して $5 \sim 30\%$ 程度、中間層に本発明で用いるエチレン-スチレン共重合体を、粘

着層には本発明で用いるエチレン-スチレン共重合体に液状ポリイソブチレン、液状ポリブタジエン等を2～10重量%添加したもの、または密度が0.916 g/cm<sup>3</sup>以下の線状低密度ポリエチレンに液状ポリイソブチレン、液状ポリブタジエン等を2～10重量%添加したもの、あるいはエチレン-酢酸ビニル共重合体を全厚みに対して5～30%程度積層した多層フィルムとすることも出来る。また、適当な粘着付与剤を適当量添加して用いることもできる。

本発明のフィルムの具体的用途は、特に限定されないが、一般包装材料、容器として有用であり、包装用フィルム、バッグ、パウチ等に使用することができる。特に食品包装用のストレッチ包装用フィルム、バレットストレッチフィルム等に好適に使用することができる。

本発明の成型体、特にフィルム、またはストレッチ包装用フィルムは必要に応じて、コロナ、オゾン、プラズマ等の表面処理、防曇剤塗布、滑剤塗布、印刷等を実施することができる。

本発明の成型体のうちフィルムまたはストレッチ包装用フィルムは、必要に応じて1軸または2軸等の延伸配向を行った延伸フィルムとして作製することが出来る。

本発明のフィルム、またはストレッチ包装用フィルムは必要に応じて、熱、超音波、高周波等の手法による融着、溶剤等による接着等の手法によりフィルム同士、あるいは他の熱可塑性樹脂等の材料と接合することができる。

また食品用のストレッチ包装用フィルムとして使用する場合には、自動包装機、手動包装機により好適に包装することが可能である。

更に、本発明のフィルムは、例えば100  $\mu$ m以上の厚みを有する場合、真空成形、圧縮成型、圧空成形等の熱成形等の手法により食品、電気製品等の包装用トレーを成形することができる。

更に、本発明のクロス共重合体は溶出性の可塑剤や、ハロゲンを基本的に含有しないため、環境適応性や安全性が高いという基本的特徴を有する。

本発明のクロス共重合体は、他のポリマーとの組成物として用いても良い。

従来、エチレン-スチレン共重合体との組成物として公知のポリマーや添加剤が本発明のクロス共重合体との組成物としても用いることができる。このような

ポリマー、添加剤としては以下のようなものが挙げられる。以下のポリマーは、本発明のクロス共重合体を用いた組成物に対して1～99質量部、好ましくは30～95質量部の範囲で添加することができる。また、本発明のクロス共重合体は、「芳香族ビニル化合物系重合体」と「オレフィン系重合体」との相溶化剤として用いることができる。本発明のクロス共重合体は、その主鎖とクロス鎖のオレフィン／芳香族ビニル化合物含量比を著しく変更することが可能なため、それぞれの重合体との相溶性を高めることが可能であり、そのため相溶化剤として好適に用いることができる。この場合、本発明のクロス共重合体は、組成物に対し、1～50質量部、好ましくは1～20質量部の範囲で用いることができる。さらに、「フィラー」や「可塑剤」の場合、組成物に対し1～80質量部、好ましくは5～50質量部の範囲で用いることができる。

#### 「芳香族ビニル化合物系重合体」

芳香族ビニル化合物単独の重合体及び芳香族ビニル化合物と共重合可能な1種類以上のモノマー成分を含む芳香族ビニル化合物含量が10質量%以上、好ましくは30質量%以上の共重合体。芳香族ビニル化合物系重合体に用いられる芳香族ビニル化合物モノマーとしては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-tert-ブチルスチレン、m-tert-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられ、またジビニルベンゼン等の一分子中に複数個のビニル基を有する化合物等も挙げられる。また、これら複数の芳香族ビニル化合物間の共重合体も用いられる。なお、芳香族ビニル化合物の相互の芳香族基間の立体規則性は、アタクティック、アイソタクティック、シンジオタクティックいずれでもよい。

芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとしては、ブタジエン、イソプレン、その他の共役ジエン類、アクリル酸、メタクリル酸及びアミド誘導体やエステル誘導体、無水マレイン酸及びその誘導体が挙げられる。共重合形式はブロック共重合、テーパーブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合のいずれでもよい。さらに、上記のモノマーからなる重合体に、上記芳香族ビニル化合物をグラフト重合したもので芳香族ビニル化合物を10質量%以上、好ましくは30質量%以上含有するものでも差し支えない。

以上の芳香族ビニル化合物系重合体は、その実用樹脂としての性能を発現するために、スチレン換算重量平均分子量として、3万以上、好ましくは5万以上が必要である。

用いられる芳香族ビニル化合物系樹脂としては例えばアイソタクティックポリスチレン (i-P S)、シンジオタクティックポリスチレン (s-P S)、アタクティックポリスチレン (a-P S)、ゴム強化ポリスチレン (H I P S)、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体 (A B S) 樹脂、スチレンーアクリロニトリル共重合体 (A S 樹脂)、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体等のスチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンージエンブロック/テーパー共重合体 (S B S、S I S など)、水添スチレンージエンブロック/テーパー共重合体 (S E B S、S E P S など)、スチレンージエン共重合体 (S B R など)、水添スチレンージエン共重合体 (水添 S B R など)、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーイミド化マレイン酸共重合体が挙げられる。さらに石油樹脂を含む概念である。

#### 「オレフィン系重合体」

例えば低密度ポリエチレン (L D P E)、高密度ポリエチレン (H D P E)、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E)、アイソタクティックポリプロピレン (i-P P)、シンジオタクティックポリプロピレン (s-P P)、アタクティックポリプロピレン (a-P P)、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体 (E P D M)、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリイソブテン、ポリブテン、ポリノルボルネン等の環状オレフィン重合体、エチレンーノルボルネン共重合体等の環状オレフィン共重合体が挙げられる。必要に応じてブタジエンや  $\alpha$ - $\omega$  ジエン等のジエン類を共重合したオレフィン系樹脂でもよい。

以上のオレフィン系重合体は、その実用樹脂としての性能を発現するために、スチレン換算重量平均分子量として、1万以上、好ましくは3万以上が必要である。

#### 「その他の樹脂、エラストマー、ゴム」

例えば、ナイロン等のポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート

等のポリエステル、ポリビニルアルコールや、SBS（スチレンーブタジエンブロック共重合体）、SEBS（水添スチレンーブタジエンブロック共重合体）、SIS（スチレンーイソプレンブロック共重合体）、SEPS（水添スチレンーイソプレンブロック共重合体）、SBR（スチレンーブタジエンブロック共重合体）、水添SBR等スチレン系ブロック共重合体で上記芳香族ビニル化合物系樹脂の範疇に入らないもの、天然ゴム、シリコン樹脂、シリコンゴムが挙げられる。

#### 「フィラー」

公知のフィラーを用いることが出来る。好適な例としては炭酸カルシウム、タルク、クレー、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、カーボンブラック、木粉、木材パルプ等を例示することができる。また、ガラス繊維、公知の黒鉛、炭素繊維等の導電性フィラーを用いることができる。

#### 「可塑剤」

パラフィン系、ナフテン系、アロマ系プロセスオイル、流動パラフィン等の鉱物油系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、オレフィン系ワックス、鉱物系ワックス、各種エステル類等公知のものが使われる。

本発明の重合体組成物を製造するには、公知の適当なブレンド法を用いることができる。例えば、単軸、二軸のスクリュー押出機、バンバリー型ミキサー、プラストミル、コニーダー、加熱ロールなどで熔融混合を行うことができる。熔融混合を行う前に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー、タンブラーなどで各原料を均一に混合しておくこともよい。熔融混合温度はとくに制限はないが、100～300℃、好ましくは150～250℃が一般的である。

本発明の各種組成物の成型法としては、真空成形、射出成形、ブロー成形、押し出し成形、異型押し出し成形等公知の成型法を用いることができる。

本発明のクロス共重合体を含む組成物は、各種フィルムやパッケージ材料、シート、チューブやホース、ガスケット、さらには床材、壁材等の建築材料や自動車の内装材として好適に用いることができる。

以下に実施例を挙げ、本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

各実施例、比較例で得られた共重合体の分析は以下の手段によって実施した。

$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、日本電子社製 $\alpha$ -500を使用し、重クロロホルム溶媒または重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン溶媒を用い、TMSを基準として測定した。ここでいうTMSを基準とした測定は以下のような測定である。先ずTMSを基準として重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線 $^{13}\text{C}$ -NMRピークの中心ピークのシフト値を決めた。次いで共重合体を重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解して $^{13}\text{C}$ -NMRを測定し、各ピークシフト値を、重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークを基準として算出した。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3重線中心ピークのシフト値は73.89 ppmであった。測定は、これら溶媒に対し、ポリマーを3質量/体積%溶解して行った。

ピーク面積の定量を行う $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定は、NOEを消去させたプロトンゲートデカップリング法により、パルス幅は45°パルスを用い、繰り返し時間5秒を標準として行った。

ちなみに、同一条件で、但し繰り返し時間を1.5秒に変更して測定してみたが、共重合体のピーク面積定量値は、繰り返し時間5秒の場合と測定誤差範囲内で一致した。

共重合体中のスチレン含量の決定は、 $^1\text{H}$ -NMRで行い、機器は日本電子社製 $\alpha$ -500及びBRUCKER社製AC-250を用いた。重1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、測定は、80~100℃で行った。TMSを基準としてフェニル基プロトン由来のピーク(6.5~7.5 ppm)とアルキル基由来のプロトンピーク(0.8~3 ppm)の強度比較で行った。

共重合体中のジエン(ジビニルベンゼン)含量は、 $^1\text{H}$ -NMRによって行った。

実施例中の分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。

室温でTHFに可溶な共重合体は、THFを溶媒とし、東ソー社製HLC-8

020を用い測定した。

室温でTHFに不溶な共重合体は、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、Waters社製150CV装置を用い、135℃で測定した。

DSC測定は、セイコー電子社製DSC200を用い、N<sub>2</sub>気流下昇温速度10℃/minで行った。サンプル10mgを用い、昇温速度20℃/分で240℃まで加熱し、液体窒素で-100℃以下まで急冷し（前処理）、次に-100℃より10℃/分で昇温し240℃までDSC測定を行い、融点、結晶融解熱及びガラス転移点を求めた。

なお、物性評価用の試料は加熱プレス法（温度180℃、時間3分間、圧力50kg/cm<sup>2</sup>）により成形した厚さ1.0mmのシートを用いた。

#### <引張試験>

JIS K-6251に準拠し、シートを1号型テストピース形状にカットし、島津製作所AGS-100D型引張試験機を用い、引張速度500mm/minにて測定した。

#### <永久伸び>

引張試験法における歪み回復値を以下の方法により測定した。

JIS 2号小型（1/2）テストピースを用い、引張試験機にて100%歪みまで引張り、10分間保持し、その後応力を素早く（跳ね返ることなく）解放し、10分後の歪み回復率を%で表示した。

#### <ビカット軟化点>

加熱プレス法により厚さ4mmのシートを作製し、10mm×10mmの試験片をカットした。JIS K-7206に準拠し、東洋精機HDT&VSPTテスターS3-FHを用い、荷重は320g、初期温度40℃、昇温条件50℃/hrにて測定した。

#### <動的粘弾性の測定>

損失正接tanδは、動的粘弾性測定装置（レオメトリックス社RSA-II）を使用し、周波数1Hz、温度領域-120℃～+150℃の範囲（測定温度領域はサンプル特性により若干変更した）で測定した。熱プレスにより作成した厚み0.1mmのシートから測定用サンプル（3mm×40mm）を得た。

## &lt; X線回折 &gt;

X線回折は、マックスサイエンス社製MXP-18型高出力X線回折装置、線源はCu封入対陰極（波長1.5405オングストローム）を用いて測定した。

## &lt; 硬度 &gt;

硬度はJIS K-7215プラスチックのデュロメーター硬さ試験法に準じてタイプAおよびDのデュロメーター硬度を求めた。

## &lt; 全光線透過率、ヘイズ &gt;

透明度は加熱プレス法（温度200℃、時間4分間、圧力50kg/cm<sup>2</sup>G）により1mm厚にシートを成形しJIS K-7105プラスチックの光学的特性試験方法に準じて日本電色工業社製濁度計NDH2000を用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。

## &lt; ジビニルベンゼン &gt;

以下の重合において、用いたジビニルベンゼンは、アルドリッチ社製純度80%である。以下の重合においてスチレン400mlに対し、1ml用いた場合には、ジビニルベンゼンの量はモル比でスチレンの量の1/640となる。

## 実施例 1

## &lt; クロス共重合化エチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の合成 &gt;

触媒としてrac-ジメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライドを用い、以下のように実施した。

容量10L、攪拌機及び加熱冷却用ジャケット付のオートクレーブを用いて重合を行った。

トルエン4400ml、スチレン400ml及びジビニルベンゼン1.0mlを仕込み、内温70℃に加熱攪拌した。窒素を約200Lバブリングして系内及び重合液をバージした。トリイソブチルアルミニウム8.4mmol、メチルアルモキサン（東ソーアクゾ社製、PMAO-3A）をAl基準で21mmol加え、ただちにエチレンを導入し、圧力0.25MPa（1.5Kg/cm<sup>2</sup>G）で安定した後に、オートクレーブ上に設置した触媒タンクから、rac-ジメチルメチレンビス（4,5-ベンゾ-1-インデニル）ジルコニウムジクロライド



を  $8.4 \mu\text{mol}$ 、トリイソブチルアルミニウム  $0.84 \text{ mmol}$  を溶かしたトルエン溶液約  $50 \text{ ml}$  をオートクレーブに加えた。内温を  $70^\circ\text{C}$ 、圧力を  $0.25 \text{ MPa}$  に維持しながら  $64$  分間重合（第一重合工程）を実施した。この段階でのエチレンの消費量は標準状態で約  $100 \text{ L}$  であった。重合液の一部をサンプリングし、メタ析により第一重合工程のポリマーサンプル（ポリマー 1-A）を得た。急速にエチレンを導入し、 $25$  分間かけて系内の圧力を  $1.1 \text{ MPa}$  にした。エチレンの圧を上昇させたことにより、重合が促進され、内温は  $70^\circ\text{C}$  から一時  $80^\circ\text{C}$  まで上昇した。圧力を  $1.1 \text{ MPa}$  に維持したまま  $70$  分間重合を実施した（第二重合工程）。

重合終了後、得られたポリマー液を、激しく攪拌した大量のメタノール液中に少量ずつ投入して、ポリマーを回収した。このポリマーを、室温で  $1$  昼夜風乾した後、 $80^\circ\text{C}$ 、真空中、質量変化が認められなくなるまで乾燥した。 $805 \text{ g}$  のポリマー（ポリマー 1-C）を得た。

表 1 に各実施例の重合条件をまとめた。

表 2 に、各実施例、比較例で得られたポリマーの分析結果を示す。

表 1

実施例	重合条件					第一重合工程 (主鎖重合工程)					第二重合工程 (クロス鎖重合工程)					最終 St 転換率 % 注 2	
	触媒 $\mu\text{mol}$	MAO $\text{mmol}$	St $\text{ml}$	DVB $\text{ml}$	MAL $\text{ml}$	Et 圧 $\text{MPa}$	重合 温度 $^{\circ}\text{C}$	消費量 $\text{L}$	重合 時間 $\text{min}$	第一重合工 程 転換率 %	Et 圧 $\text{MPa}$	重合 温度 $^{\circ}\text{C}$	消費量 $\text{L}$	重合 時間 $\text{min.}$	第二重合 工程 St 転換率 % 注 1		
実施例 1	8.4	P;21	400	1.0	4400	0.25	70	約100	64	3.8	1.1	70-80	約300	77	5.6	7.3	
実施例 2	8.4	P;21	400	1.0	4400	0.25	70	約150	96	4.5	1.1	70-80	約370	81	5.6	7.5	
実施例 3	8.4	P;21	400	1.0	4400	0.25	70	約200	150	6.0	1.1	70-90	約260	65	2.2	6.8	

注 1 第二重合工程 St 転換率；第二重合工程開始時の重合液中のスチレンモノ

マー量のうち、第二重合工程でポリマーに転換された割合。

第二重合工程開始時の重合液中のスチレンモノマー量は、第一重合工程で得られたポリマー液を一部採取して求めたポリマー濃度、組成からマスバランス（物質収支）により求めた。

注2 最終 S t 転換率；はじめに仕込んだスチレンモノマーのうち、第一、第二の重合工程を経て最終的にポリマーに転換された割合。

表 2

重合結果		ポリマー	収量 1) g	スチレン含量 mol %	Mw /10 <sup>4</sup>	Mw/Mn	ガラス 転移温度 °C	融点 °C	結晶融解熱 J/g
実施例 1		1-A	260	23.0	16.0	2.4	-18	無し	—
		1-B	545	7.6	—	—	—	—	—
		1-C	805	11.6	15.7	4.7	-20	103	35
実施例 2		2-A	352	19.1	19.9	2.8	-18	48	17
		2-B	543	6.5	—	—	—	—	—
		2-C	895	10.7	17.9	4.8	-20	106	34
実施例 3		3-A	470	18.9	19.4	2.9	-20	53	23
		3-B	393	2.3	—	—	—	—	—
		3-C	863	9.8	21.7	4.1	-21	109	83

ポリマーAの値は、第一重合工程終了時に重合液一部サンプリングにより得たポリマーから求めた。  
 ポリマーB (1-B、2-B、3-B) は、第二重合工程 (クロス鎖重合工程) において得られた共重合体を示す。  
 (エチレン昇圧中に生成した共重合体成分を含む。)

ポリマーBの収量及びスチレン含量は、ポリマーAとポリマーCの物質収支 (マスバランス) から求めた。  
 ポリマーBのスチレン含量は、第二重合工程で得られた共重合体の平均スチレン含量である。

表 2 には、第一重合工程で得られたポリマー (1-A)、第二重合工程を経て

最終的に得られたポリマー（１－Ｃ）の他に、第二重合工程で重合されたポリマー（１－Ｂ）の質量と組成をマスバランスにより求めた値も示す。

### 実施例 ２ ～ ３

表 １ に示す条件で、実施例 １ と同様に重合、後処理を実施した。

第一重合工程終了時に抜き出した重合液のガスクロマトグラフ分析により、重合液中の残留ジビニルベンゼン量を求め、第一重合工程で消費されたジビニルベンゼン量を求めた。その値から、各第一重合工程で得られた共重合体中のジビニルベンゼン含量を求めたところ、ポリマー １－Ａ は約 ０．０４ モル％、ポリマー ２－Ａ は約 ０．０４ モル％、ポリマー ３－Ａ は約 ０．０７ モル％であった。

各実施例で得られたクロス共重合体の構造指数  $\lambda$  値、スチレンユニット－エチレンユニット交互構造のアイソタクティックダイアッド分率  $m$  値をそれぞれ上記の式（ｉ）、（ｉｉ）に従って求めた。実施例で得られた  $\lambda$  値及び  $m$  値を表 ３ に、その他の測定結果を表 ４、表 ５ に示す。

表 ３

実施例	St 含量 mol %	$\lambda$ 値	$m$ 値
実施例 １    １－Ａ	23.0	16	>0.95
実施例 １    １－Ｃ	11.6	10	>0.95
実施例 ２    ２－Ａ	19.1	14	>0.95
実施例 ２    ２－Ｃ	10.7	8	>0.95
実施例 ３    ３－Ａ	19.1	15	>0.95
実施例 ３    ３－Ｃ	9.8	8	>0.95

表 4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリマー種類	1-C	2-C	3-C
破断伸び (%)	517	500	500
降伏点強度 (MPa)	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない
破断点強度 (MPa)	34.9	35.8	31.2
引張弾性率 (MPa)	29.5	29.2	38
100%モジュラス (MPa)	6.0	5.3	6.7
300%モジュラス (MPa)	10.0	9.7	9.8
硬度 (ショア-A)	88	88	90
硬度 (ショア-D)	39	36	39
全光線透過率 (%)	80	83	81
ヘイズ (%)	15	13	17
ビカット軟化点 (°C)	96	95	95
MFR (g/10min.) 200°C	0.13	0.06	未測定

表 5

	ポリマーのゲル分
実施例 1 (1-A)	0 %
実施例 1 (1-C)	0 %
実施例 2 (2-A)	0 %
実施例 2 (2-C)	0 %
実施例 3 (3-A)	0 %
実施例 3 (3-C)	0 %

表中、0 %は0.1 %未満であることを示す。

## 比較例 1 ~ 6

rac-ジメチルメチレンビス(4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを触媒として、メチルアルモキサン(MAO)を助触媒としてEP-0872492A2号公報、特開平11-130808号公報に示された方法で重合して得られた各スチレン含量のエチレン-スチレン共重合体を表6に示す。

表 6

		St 含量 mol %	Mw / 10 <sup>4</sup>	Mw/Mn	融点 ℃	ガラス転移点 ℃
比較例 1	R-1	5	18.5	2.1	103	-25
比較例 2	R-2	7	18.0	2.0	93	-28
比較例 3	R-3	11	16.0	1.9	79	-22
比較例 4	R-4	13	22.7	2.0	68	-23
比較例 5	R-5	17	17.5	2.0	63	-22
比較例 6	R-6	21	18.5	2.0	未測定	未測定

## 比較例 7

ブラベンダープラスチックコーダー（ブラベンダー社 P L E 3 3 1 型）を使用し、R - 2、R - 6 の共重合体各 2 5 g を溶融させた後、混練（外温 1 8 0 ℃、回転数 6 0 R P M、時間 1 0 分間）を行い、組成物を得た。得られたエチレンースチレン共重合体組成物を前記プレス成形にて 1 m m 厚のシートを作成し各種物性評価を行った。

表 7、表 8 に得られた各ポリマー及び比較例ポリマーの物性試験結果を示す。



表 7

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ポリマー種類	R-1 5 mol%	R-2 7 mol%	R-3 11 mol%	R-4 13 mol%	R-5 17 mol%	R-6 21 mol%	R-2 + R-6
破断伸び (%)	63.0	53.3	45.0	44.0	50.0	133.3	53.3
降伏点強度 (MPa)	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない	降伏点は、 観測されない
破断点強度 (MPa)	34.0	50.0	45.0	36.0	48.0	7.6	34.3
引張弾性率 (MPa)	66.0	34.0	18.0	17.0	9.0	3.1	14.5
100%モジュラス (MPa)	9.0	6.0	5.0	4.0	3.0	1.3	3.8
300%モジュラス (MPa)	11.0	10.0	9.0	8.0	6.0	1.6	6.9
硬度 (ショア-A)	96	94	84	82	78	63	82
硬度 (ショア-D)	47	44	31	30	25	19	31
全光線透過率 (%)	80	85	82	86	未測定	84	73
ヘイズ (%)	20	13	22	12	未測定	12	47
ヒカット軟化点 (°C)	99	94	77	70	61	40	76

表 8

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 8
クロス共重合体	2-C 100部	2-C 100部	2-C 100部	2-C 100部	-
Et-S t 共重合体	-	-	-	-	R-3 100部
安定剤 (Irganox1010)	0.3部	0.3部	0.3部	0.3部	0.3部
可塑剤 (ナフテン系オイル) NS-100	-	-	20部	50部	-
可塑剤 (パラフィン系オイル) PW-380	-	50部	-	-	-
ポリプロピレン K-7714	-	-	-	50部	-
破断伸び (%)	540	650	680	670	未測定
破断点強度 (MPa)	30	10	17	9	未測定
硬度 (シヨア-A)	88	73	79	87	未測定
C-セット (%)	67	54	59	65	93

本実施例のクロス共重合化スチレン-エチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、高い力学的強度、高い融点、ビカット軟化点、透明性を有することがわかる。同じ組成（スチレン含量）のエチレン-スチレン共重合体とその物性を比較した場合、より高い融点、ビカット軟化点を示すとともに同等の透明性を示す。本実施例のクロス共重合体の融点、ビカット軟化点は第二重合工程（クロス化工程）の際に重合されたクロス鎖成分と同じスチレン含量のエチレン-スチレン共重合体にほぼ等しいかそれ以上の高い値をとる。すなわち、実施例1で得られたクロス共重合体（1-C）は、平均スチレン含量11.6モル%であるが、その融点、ビカット軟化点は、スチレン含量5または7モル%のエチレン-スチレン共重合体（R-1またはR-2）にほぼ等しいかそれ以上である。これに対し、ショアーA、D硬度及び引っ張り弾性率は、R-1またはR-2よりも低く、クロス共重合体の高いスチレン含量の主鎖成分（第一重合工程で得られた成分）の効果であると考えられる。

図3には、本実施例で得られたクロス共重合体と比較例のエチレン-スチレン共重合体のスチレン含量とDSC融点の関係を示す。

また、図4には、本実施例で得られたクロス共重合体と比較例のエチレン-スチレン共重合体、及び比較例のエチレン-スチレン共重合体同士をブラベンダーにて混合して得られたブレンド物のスチレン含量とビカット軟化点の関係を示す。本実施例のクロス共重合体は、エチレン-スチレン共重合体やエチレン-スチレン共重合体同士のブレンド物に比べて高いビカット軟化点を有することがわかる。

図4における比較例のエチレン-スチレン共重合体同士をブラベンダーにて混合して得られたブレンド物は、表7におけるR-2とR-6のブレンド物（重量比1:1、平均スチレン含量13モル%）、R-2とR-4のブレンド物（重量比1:1、平均スチレン含量11モル%）、R-4とR-6のブレンド物（重量比1:1、平均スチレン含量17モル%）である。

比較実験として、クロス共重合体（1-C）の主鎖及びクロス鎖のスチレン含量に近いエチレン-スチレン共重合体（R-2及びR-6）同士を質量比で1:

1 の割合で混練し、組成物を得た。得られた組成物は表に示すがごとく不透明であった。このように組成が大きく異なる（例えば、10モル%以上スチレン含量が異なる）エチレン-スチレン共重合体同士の組成物の場合、相溶性が乏しいため透明性が悪化してしまうことがわかる。

さらに、本実施例で得られたクロス共重合化スチレン-エチレン-ジエン共重合体は、良好な加工性（MFR、荷重5kg、200℃で測定したMFRが0.02g/10min.以上）を示す。

ASTM D-2765-84に従い、クロス共重合体のゲル分を測定した。すなわち、精秤した1.0gポリマー（直径約1mm、長さ約3mmの成型物）を、100メッシュのステンレス製網袋に包み、精秤した。これを沸騰キシレン中で約5時間抽出したのちに網袋を回収し、真空中90℃で10時間以上乾燥した。十分に冷却後、網袋を精秤し、以下の式により、ポリマーゲル量を算出した。

$$\text{ゲル量} = \text{網袋に残留したポリマーの質量} / \text{はじめのポリマー質量} \times 100$$

その結果を表6に示す。いずれも、0%（測定下限0.1質量%）であり、本クロス共重合体のきわめて低いゲル含量、架橋度がわかる。

これは、本実施例に用いる配位重合触媒が、高い効率でジエンを共重合することができるために、ジエンの使用量が非常に低いレベルで十分にクロス化が進行するためである。重合液中の残留ジエン量/濃度が十分に少ないことにより、重合中に共重合体のジエンユニットでの架橋が極めて低いレベルに抑えられ、ゲル成分の生成が抑制されるためと考えられる。

クロス化工程においても、残留ジエン量/濃度が低いため、ゲル成分の生成が抑制される。そのため良好な成形性が得られると考えられる。

X線回折により、本実施例のクロス共重合体、ポリマー（1-C）、ポリマー（2-C）、ポリマー（3-C）にはエチレン連鎖に由来する結晶構造が確認された。ポリマー（1-C）のX線回折図を図-5に示す。2θ=21度、24度付近にポリエチレン結晶構造に由来するピークが明瞭に観測される。非晶質散乱ピークと回折ピークをピーク分離し、ピーク面積（ピーク積分強度）を求め、以下の式により結晶化度を求めた。

結晶化度 (%)

$$= 100 \times (\text{結晶性回折ピークの積分強度の和}) / (\text{結晶性回折ピークと非晶質散乱ピークの積分強度の総和})$$

その結果、クロス共重合体 (1-C) の結晶化度は 30 % であった。

比較例として、ほぼ同じスチレン含量を有するエチレン-スチレン共重合体 (R-4) の X 線回折図を図-6 に示す。クロス共重合体に比較してポリエチレン結晶構造に由来するピークの強度が小さく、またその結晶化度は 14 % であった。

本実施例のクロス共重合体の脆化温度を J I S K-6723、K-7216 に従い測定した。その結果、クロス共重合体 1-C 及び 2-C はいずれも -60℃ 以下の脆化温度を示した。透明軟質塩ビコンパウンド (デンカ、ビニコン S2100-50) はほぼ -25℃ の脆化温度を示した。

図7、8 に実施例 1、2 で得られたクロス共重合体のフィルムの粘弾性スペクトル (1 Hz での測定) を示す。また、図9 に比較例のエチレン-スチレン共重合体組成物の粘弾性スペクトルを示す。本実施例のクロス共重合体の、 $E'$  (貯蔵弾性率) は、同スチレン含量のエチレン-スチレン共重合体に比較し、特に 50℃ 以上の温度で高い値を示す。また、 $E'$  は、100℃ において  $10^6$  Pa 以上の値を示し、 $10^6$  Pa まで低下する温度が約 105℃ であり、エチレン-スチレン共重合体の約 80℃ に比べて高く、高い耐熱性を有することがわかる。

本実施例のクロス共重合体は、室温付近 (0℃、または 25℃) において 0.05 ~ 0.8 の  $\tan \delta$  ピーク成分を有することがわかる。また、-30℃ 付近から 50℃ 付近までの幅広い  $\tan \delta$  ピークを有する。具体的には、-10℃ から 50℃ の温度範囲において  $\tan \delta$  値は 0.1 以上を示す。

本発明の共重合体、または本発明の共重合体から成るフィルムは、このような  $E'$ 、 $\tan \delta$  値の特徴と、A 硬度で 90 以下、60 以上、及び/または引っ張り弾性率で 40 MPa 以下、10 MPa 以上の柔軟さ、柔らかさをあわせ有することができる。

#### < C-セットの測定 >

ブラベンダー-プラスチコーダー (ブラベンダー社 PLE 331 型) を使用し、

ポリマー溶融後、200℃、60rpm、10分間、表8に示す配合で混練しサンプルを作製した。サンプルをプレス成形し、力学物性を測定し、またJIS K 6262に準拠し、70℃、24時間、加圧熱処理後における高温圧縮永久歪み(C-セット)を測定した。本実施例のクロス共重合体は、低いC-セット値(67%)を有する。これは、本クロス共重合体の良好な高温弾性回復性を示す。また、可塑剤とのブレンドによりC-セット値を改善し、また硬度を低下させることも可能である。さらに、ポリプロピレンとの組成物は、120℃、2時間の加熱処理(ダンベルをギアオープン中につるして変形を観測)においても変形せず、高い耐熱軟化性を示した。

一方、比較例のエチレン-スチレン共重合体のC-セット値は93%を示した。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、力学特性、高温特性、相溶性、透明性に優れたクロス共重合化オレフィーン-スチレン-ジエン共重合及びその組成物が提供され、さらにこのクロス共重合体及びその組成物の工業的に優れた製造方法が提供される。

## 請求の範囲

1. 芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体に、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上異なるオレフィン-芳香族ビニル化合物共重合体（ジエンが含まれていてもよい）をクロス共重合化してなることを特徴とするクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

2. 芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を用い、これをクロス共重合化して得られるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体であって、クロス共重合化前のオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体と比較して芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上異なることを特徴とするクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

3. エチレン連鎖構造に由来する結晶構造を有し、その芳香族ビニル化合物含量と、DSC測定による結晶融解熱が10J/g以上である融点が以下の関係を満たし、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上50モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであることを特徴とするクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

$$(5 \leq S_t \leq 15)$$

$$-3 \cdot S_t + 125 \leq T_m \leq 140$$

$$(15 < S_t \leq 50)$$

$$80 < T_m \leq 140$$

$T_m$  ; DSC測定による結晶融解熱が10J/g以上である融点 (°C)

$S_t$  ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

4. 芳香族ビニル化合物含量とビカット軟化点が以下の関係を満たし、芳香族ビニル化合物含量が5モル%以上20モル%以下、ジエン含量が0.0001モ

ル%以上3モル%以下、残部がエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンであることを特徴とするクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

$$(5 \leq S t \leq 20)$$

$$-3 \cdot S t + 120 \leq T_{\text{vicat}} \leq 140$$

$T_{\text{vicat}}$ ; ビカット軟化点 (°C)

$S t$ ; 芳香族ビニル化合物含量 (モル%)

5. 第一重合工程 (主鎖重合工程) として、配位重合触媒を用いて芳香族ビニル化合物モノマー、オレフィンモノマーおよびジエンモノマーの共重合を行ってオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を合成し、次にこれと重合条件の異なる第二重合工程 (クロス化工程) として、このオレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体と少なくともオレフィン、芳香族ビニル化合物モノマーの共存下、配位重合触媒を用いて重合する、少なくとも2段階の重合方法を用いることにより製造することを特徴とするクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体の製造方法。

6. 第一重合工程において用いるジエンの量が用いる芳香族ビニル化合物の量の  $1/100$  以下  $1/50000$  以上 (モル比) であることを特徴とする請求の範囲5記載の製造方法。

7. 第一重合工程で得られた重合液を、オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を分離回収することなしに、第二重合工程以降の重合工程に用いることを特徴とする請求の範囲5記載の製造方法。

8. 第二重合工程以降の重合工程で用いられる芳香族ビニル化合物モノマーおよびジエンモノマーが第一重合工程で未反応のモノマーであることを特徴とする請求の範囲5記載の製造方法。

9. 請求の範囲5の製造方法により得られる芳香族ビニル化合物含量が0.03モル%以上96モル%以下、ジエン含量が0.0001モル%以上3モル%以下、残部がオレフィンであるクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

10. オレフィンがエチレンまたはエチレンを含む2種以上のオレフィンである



ことを特徴とする請求の範囲 1、2 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

11. 芳香族ビニル化合物がスチレンであることを特徴とする請求の範囲 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

12. ジエンがジビニルベンゼンであることを特徴とする請求項 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

13. 荷重 5 kg、200℃で測定した MFR が 0.02 g/10 min. 以上であることを特徴とする請求の範囲 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

14. ゲル分が 10 質量%未満であることを特徴とする請求の範囲 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

15. 1 mm 厚の成形体において、75%以上の全光線透過率を有することを特徴とする請求の範囲 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

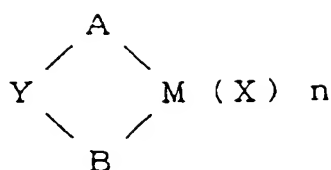
16. 1 mm 厚の成形体において、30%以下のヘイズを有することを特徴とする請求の範囲 1~4 または 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

17. DSC により融点が 80℃以上 140℃以下に観測され、かつその結晶融解熱が 10 J/g 以上である請求の範囲 9 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

18. エチレン連鎖構造に基づく結晶構造を有することを特徴とする請求の範囲 17 記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体。

19. 第一重合工程および第二重合工程において用いられる配位重合触媒が、可溶性遷移金属触媒と助触媒から構成されるシングルサイト配位重合触媒であることを特徴とする請求の範囲 5 記載の製造方法。

20. 第一重合工程および第二重合工程において用いられる配位重合触媒が、下記の一般式 (1) で表される遷移金属化合物と助触媒から構成される重合触媒であることを特徴とする請求の範囲 19 記載の製造方法。



一般式 (1)

式中、A、Bは非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、非置換もしくは置換シクロペンタジエニル基、非置換もしくは置換インデニル基、または非置換もしくは置換フルオレニル基から選ばれる基である。

YはA、Bと結合を有し、他に水素もしくは炭素数1～20の炭化水素を含む基（この基は1～3個の窒素、硼素、珪素、磷、セレン、酸素または硫黄原子を含んでもよい）を置換基として有するメチレン基、シリレン基、エチレン基、ゲルミレン基、ほう素残基である。置換基は互いに異なっても同一でもよい。また、Yはシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基等の環状構造を有していてもよい。

Xは、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数8～12のアルキルアリール基、炭素数1～4の炭化水素置換基を有するシリル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または水素、または炭素数1～22の炭化水素置換基を有するアミド基である。nは、0、1または2の整数である。

Mはジルコニウム、ハフニウム、またはチタンである。

21. 一般式(1)におけるA、Bのうち、少なくとも1つは非置換もしくは置換シクロペンタフェナンスリル基、非置換もしくは置換ベンゾインデニル基、または非置換もしくは置換インデニル基から選ばれる基であることを特徴とする請求の範囲20記載の製造方法。

22. 請求の範囲1～4または9記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニル化合物-ジエン共重合体を成形してなる成形体。

23. 請求の範囲1～4または9記載のクロス共重合化オレフィン-芳香族ビニ

ル化合物－ジエン共重合体からなるフィルム。

24. 請求の範囲1～4または9記載のクロス共重合化オレフィン－芳香族ビニル化合物－ジエン共重合体を0.1～99.9質量%含むことを特徴とする組成物。

25. 請求の範囲24記載の組成物を成形してなる成形体。

26. 請求の範囲1～4または9記載のクロス共重合化オレフィン－芳香族ビニル化合物－ジエン共重合体と可塑剤からなる組成物。

27. 請求の範囲項1～4または9記載のクロス共重合化オレフィン－芳香族ビニル化合物－ジエン共重合体とポリオレフィンを含む組成物。

28. 1Hzで測定した粘弾性スペクトルにおいて、 $-10^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において0.1以上の $\tan \delta$ 値を示しかつ、A硬度で90以下、60以上の値を示すクロス共重合化オレフィン－芳香族ビニル化合物－ジエン共重合体。

29. 1Hzで測定した粘弾性スペクトルにおいて、 $-10^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において0.1以上の $\tan \delta$ 値を示しかつ、引っ張り弾性率で40MPa以下、10MPa以上の値を示すクロス共重合化オレフィン－芳香族ビニル化合物－ジエン共重合体。

図1

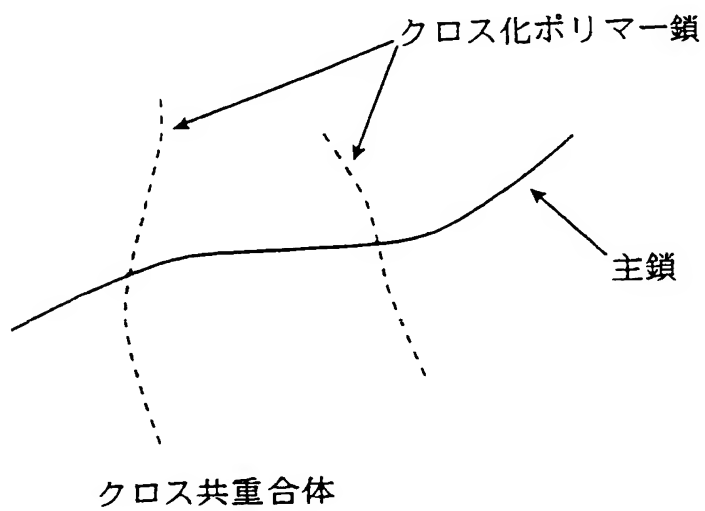


図2

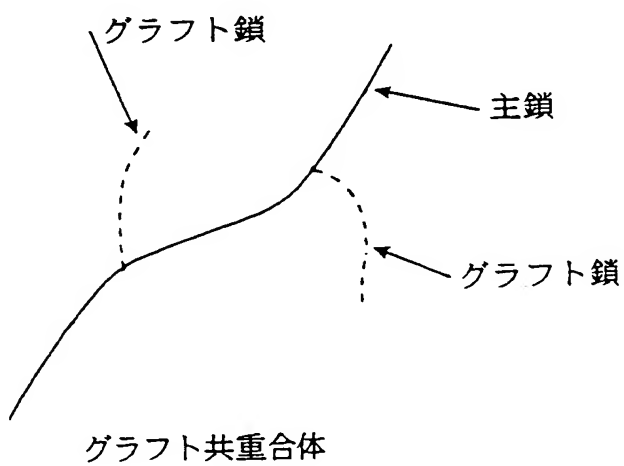
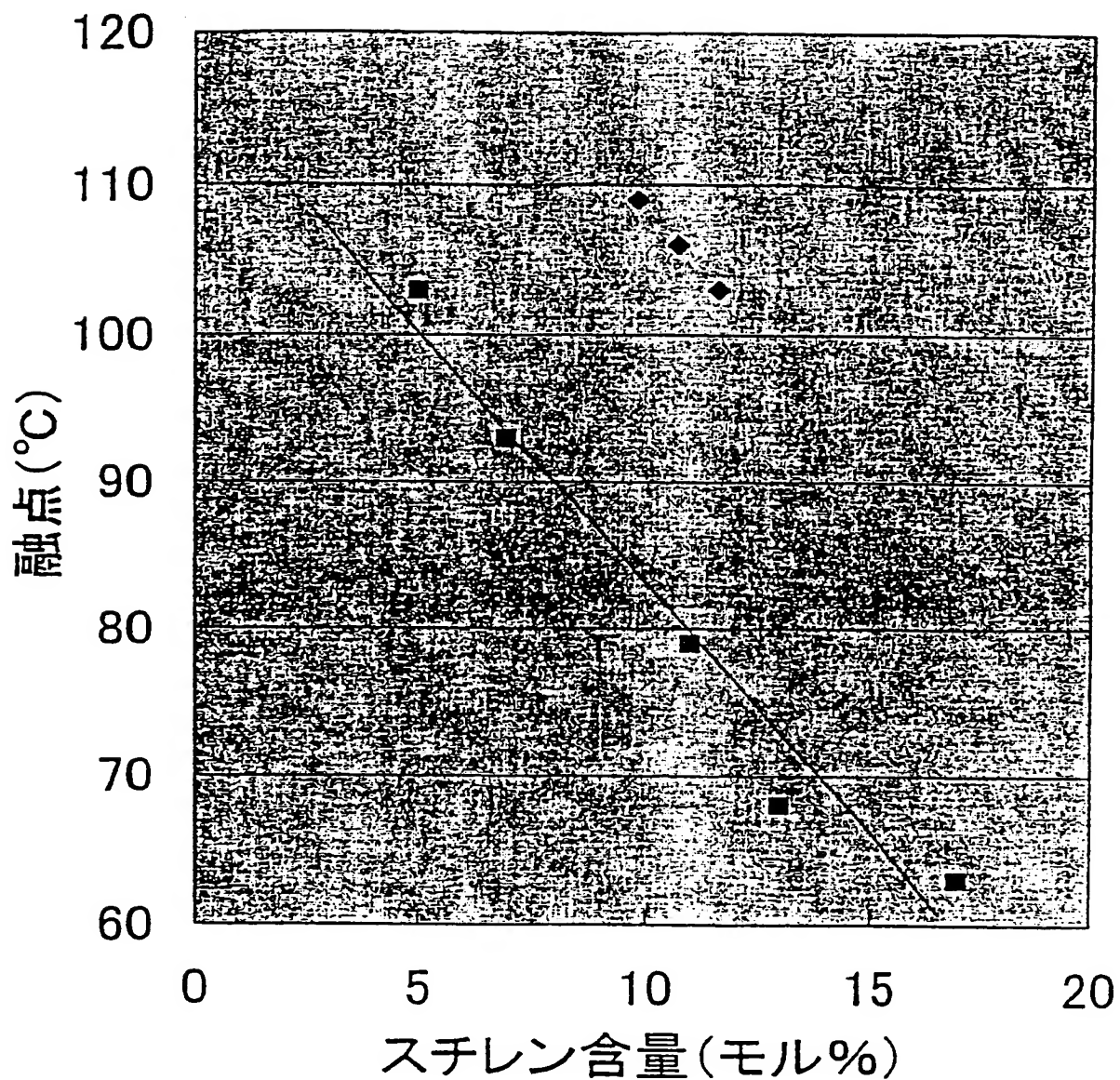


図3

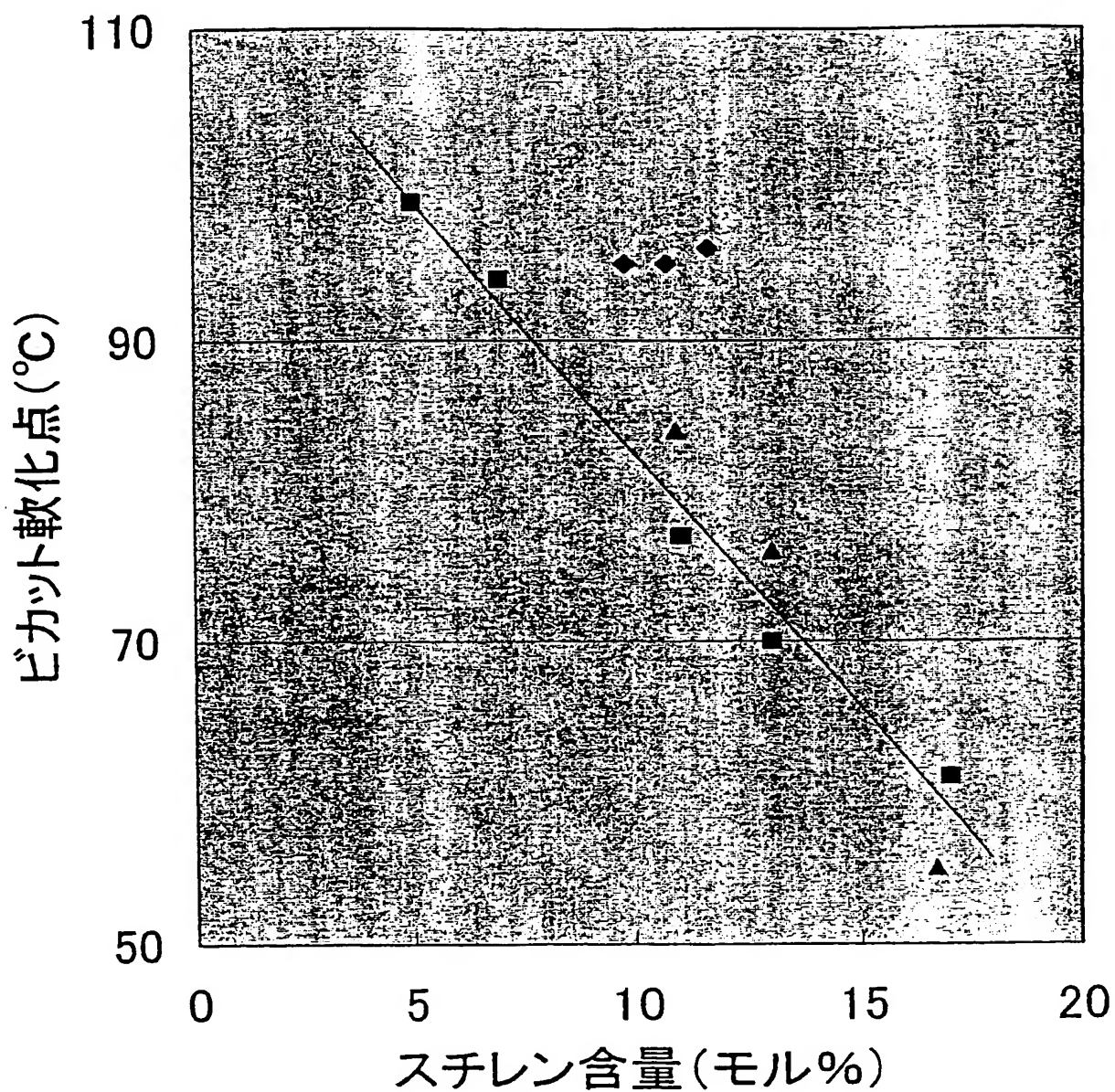
## スチレン含量と融点の関係



- ◆ クロス共重合体 (実施例)
- エチレン-スチレン共重合体 (比較例)

図4

## スチレン含量とビカッ軟化点の関係



- ◆ クロス共重合体 (実施例)
- エチレン-スチレン共重合体 (比較例)
- ▲ エチレン-スチレン共重合体ブレンド物 (比較例)

図5

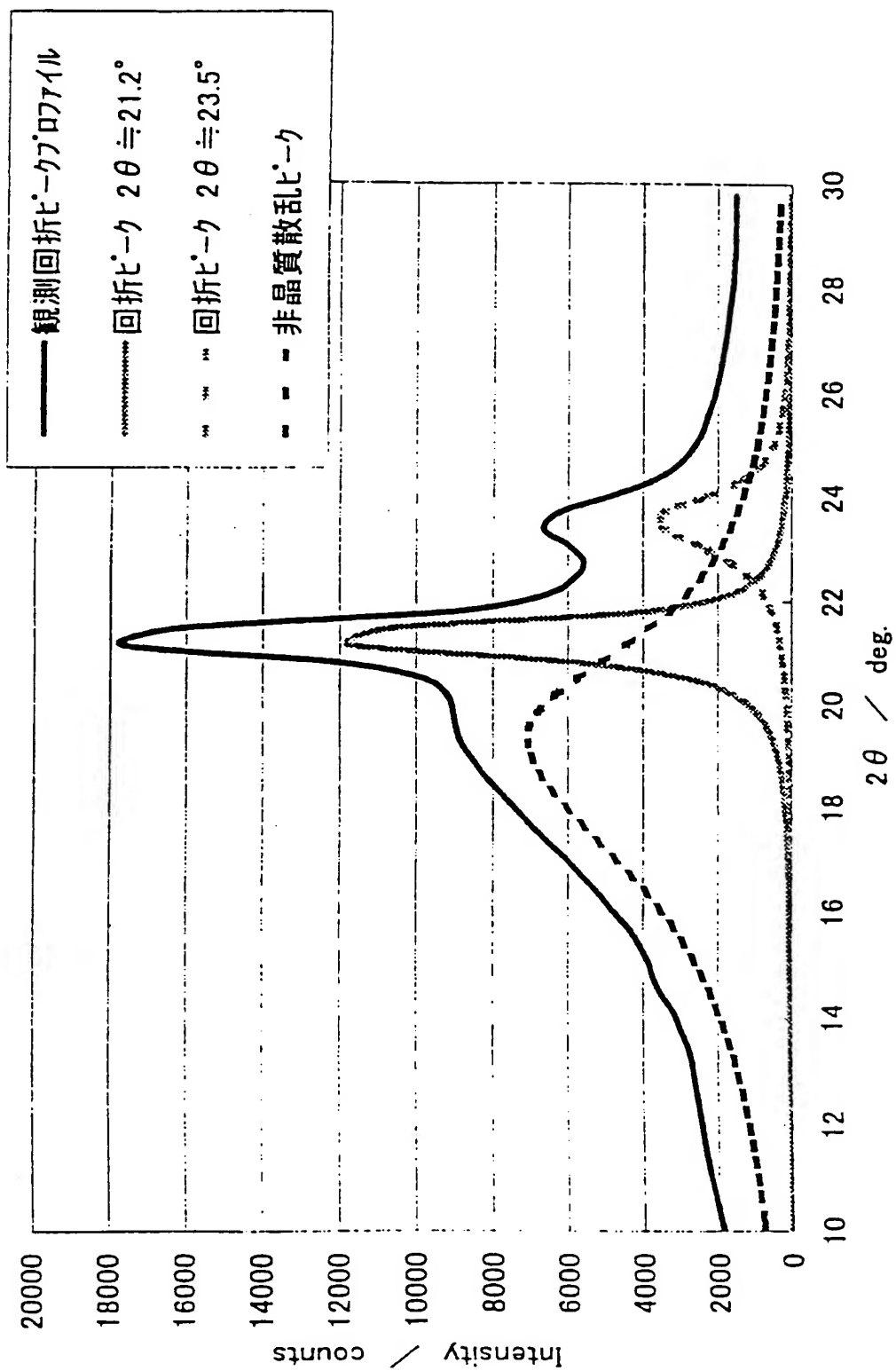


図6

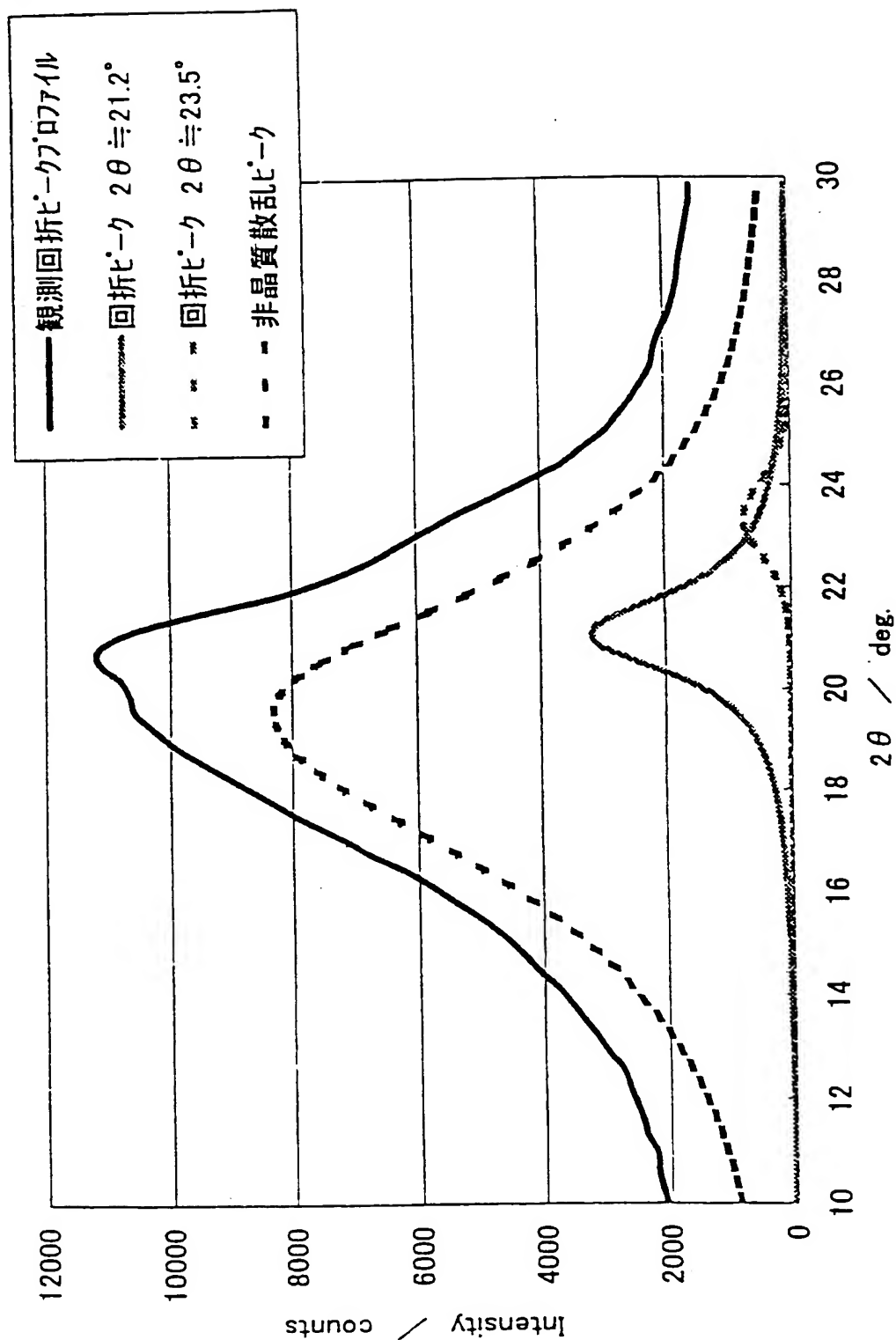




図7

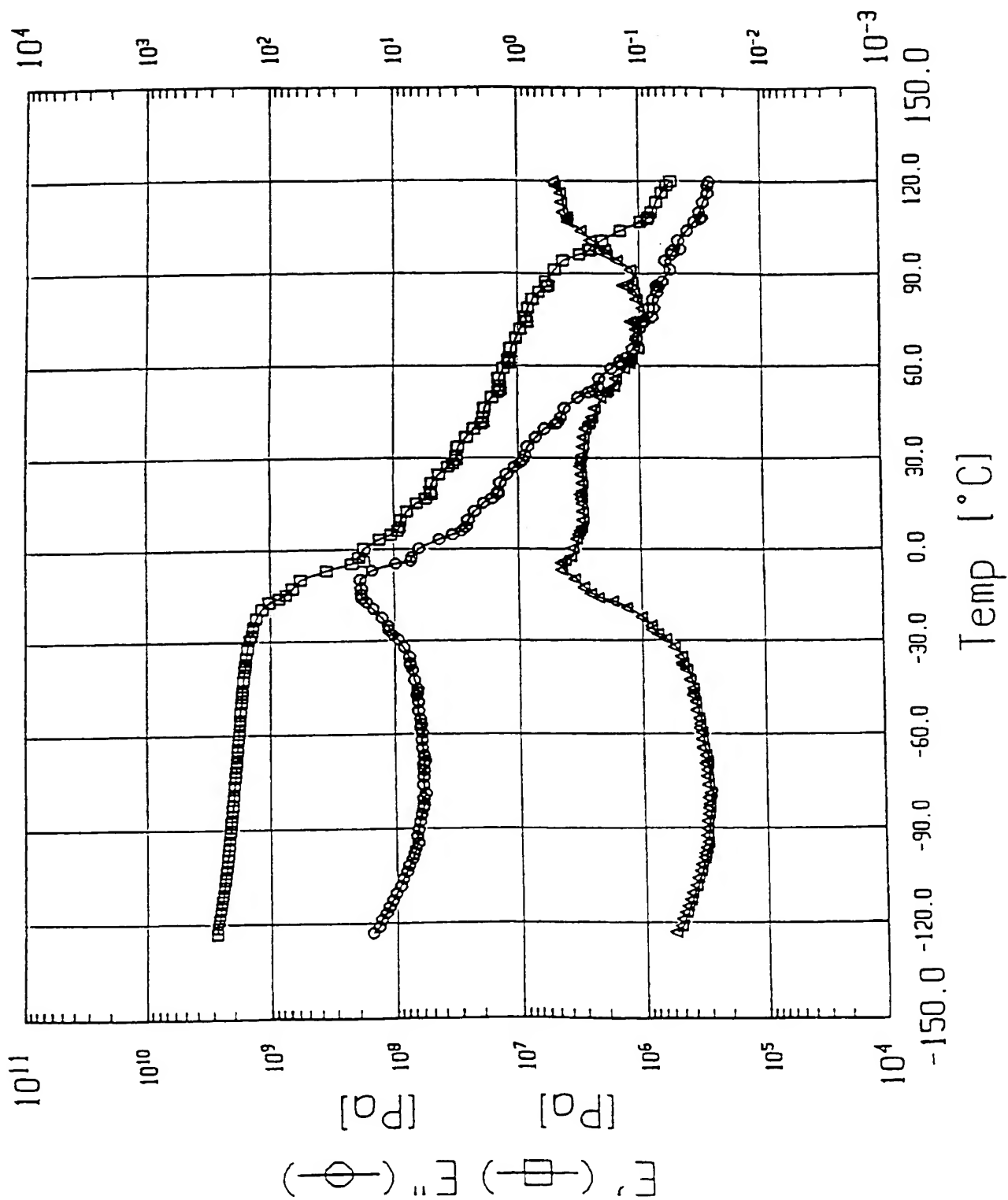
 $\tan(\delta)$  ( $\triangle$ )

図8

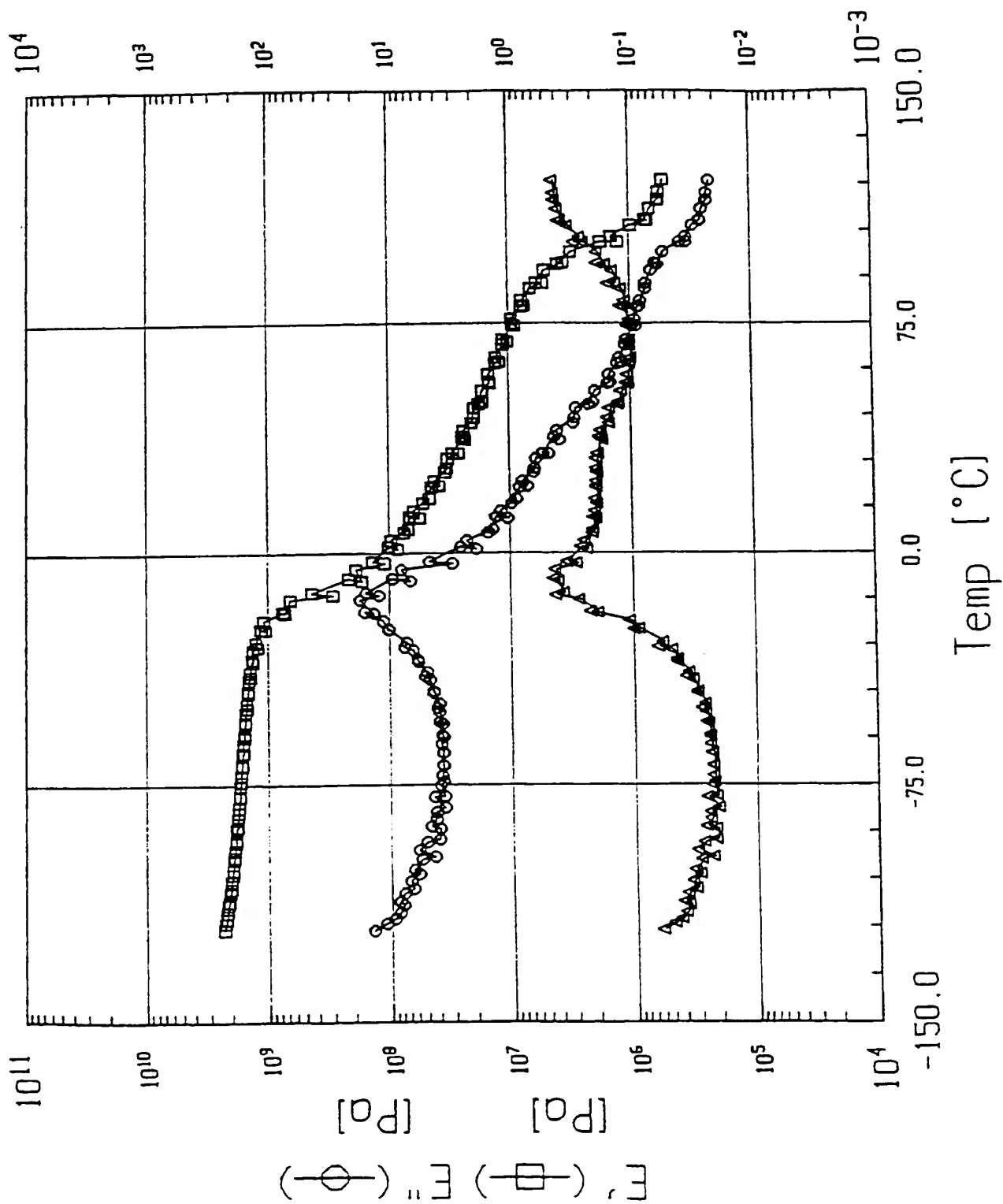
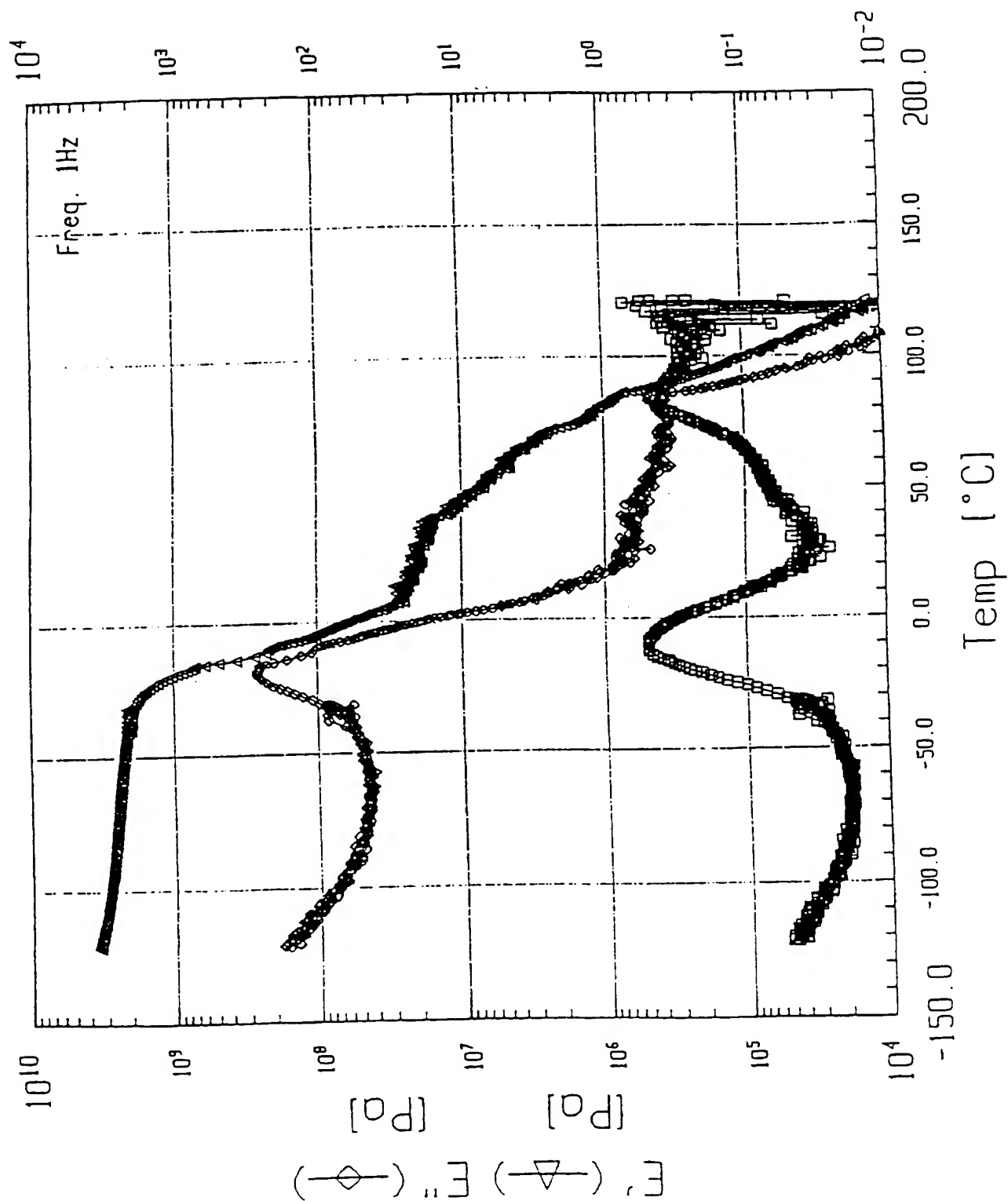
 $\tan(\delta)$  ( $\triangle$ )

図9

 $\tan(\delta)$  ( $\square$ )

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F255/00, C08F4/64, C08L51/00, C08F210/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F255/00, C08F4/64, C08L51/00, C08F210/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-038420, A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims; Par. No. [0095] (Family: none)	1-29
A	JP, 05-262817, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Par. No. 0022; example 1; Par. No. [0069] (Family: none)	1-29
A	EP, 911346, A2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 28 April, 1999 (28.04.99), Claims; Par. No. [0113] & JP, 11-124420, A Claims; Par. No. [0030]; page 16, right column, lines 15 to 28; Par. No. [0082]	1-29
A	US, 5037890, A (Mitsubishi Petrochemical Company Limited), 06 August, 1991 (06.08.91), Claims; Column 5, lines 1 to 21; Column 5, lines 58 to 65 & JP, 01-123811, A	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 November, 2000 (13.11.00)

Date of mailing of the international search report  
21 November, 2000 (21.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims; page 1, lower right column, line 10 to page 2, lower left column, line 3 & JP, 01-118510, A Claims	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/06284

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F255/00, C08F4/64, C08L51/00, C08F210/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F255/00, C08F4/64, C08L51/00, C08F210/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 2000-038420, A (出光石油化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00) 特許請求の範囲、段落0095 ファミリーなし	1-29
A	J P, 05-262817, A (出光興産株式会社) 12. 10月. 1993 (12. 10. 93) 特許請求の範囲、段落0022、実施例1、段落0069 ファミリーなし	1-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J 9167

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 911346, A2 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 28.04.1999 (28.04.99) 特許請求の範囲、段落0113 & JP, 11-124420, A、特許請求の範囲、 段落0030、第16頁右欄第15行-第28行、段落0082	1-29
A	US, 5037890, A (Mitsubishi Petrochemical Company Limited) 6.8月.1991 (06.08.91) 特許請求の範囲、第5欄第1行-第21行、第5欄第58行-第6 5行 & JP, 01-123811, A、特許請求の範囲、第1頁右下 欄第10行-第2頁左下欄第3行 & JP, 01-118510, A、特許請求の範囲	1-29

BEST AVAILABLE COPY